

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 30 日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/083298 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 9/00, C08J 3/21, C08K 3/22 (74) 代理人: 小島 清路 (KOJIMA, Seiji); 〒456-0031 愛知県名古屋市中区熱田区神宮三丁目7番26号熱田大同生命ビル2階 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003499
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 16 日 (16.03.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-78754 2003 年 3 月 20 日 (20.03.2003) JP
特願2003-78755 2003 年 3 月 20 日 (20.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇田川 良行 (UDAGAWA, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 豊島 司 (TOYOSHIMA, Tsukasa) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 但木 稔弘 (TADAKI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DIENE RUBBER/INORGANIC COMPOUND COMPOSITE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ジエン系ゴム・無機化合物複合体及びその製造方法

(57) Abstract: A process for producing a diene rubber/inorganic compound composite in which the inorganic compound can be highly dispersed in the diene rubber and a relatively large crumb diameter is attained in coagulation to thereby heighten the working efficiency in the production. The process, which is for producing a composite which comprises a diene rubber and an inorganic compound represented by the general formula $wM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$ (wherein M is at least one metal element selected among aluminum, magnesium, titanium, and calcium or a metal oxide or metal hydroxide; and w, x, y, and z are integers of 1 to 5, 0 to 10, 2 to 5, and 0 to 10, respectively), comprises the step of mixing the inorganic compound and/or a substance capable of forming the inorganic compound with an anionic compound and a dispersion of the diene rubber.

(57) 要約: 本発明は、ジエン系ゴム中への無機化合物の分散性が高く、凝固時に比較的大きなクラム径とすることによって、ジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造時の作業性を向上させることのできる製造方法を提供することを目的とする。本発明は、ジエン系ゴムと、一般式 $wM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O$ (式中、Mは、Al、Mg、Ti及びCaから選ばれる少なくとも1種の金属元素、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y及びzはそれぞれ1~5の整数、0~10の整数、2~5の整数及び0~10の整数である。) で表される無機化合物とを含む複合体の製造方法であり、上記無機化合物及び/又はこの無機化合物を形成可能な物質と、アニオン性化合物と、上記ジエン系ゴムの分散液とを混合する工程を備える。

WO 2004/083298 A1

明細書

ジエン系ゴム・無機化合物複合体及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、ジエン系ゴム・無機化合物複合体及びその製造方法に関し、更に詳しくは、ジエン系ゴム中における無機化合物の分散性が高く、凝固時のクラム径を比較的大きな複合体とすることによって、ジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造時の作業性を向上させることのできる製造方法に関する。また、本発明は、
10 水酸化アルミニウムを高純度で且つ均一に分散させたジエン系ゴム・無機化合物複合体及びその製造方法に関する。

本発明により得られるジエン系ゴム・無機化合物複合体は、タイヤトレッド等のタイヤ用ゴムの他、ベルト、ゴムロール、ホース等の各種ゴム製品の原料として利用され、耐摩耗性に優れる。

15

背景技術

タイヤ用等のゴム組成物を構成する補強剤として、シリカ等の無機充填剤が、カーボンプラック等と組み合わせてよく用いられている。このような補強剤は、ゴム成分等とともに乾式混練され、得られるゴム組成物を用いてタイヤ等のゴム製品が製造される。

20

近年、ジエン系ゴム中に無機化合物が均一に分散されるようなジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法（特開 2002-241507 号公報参照）が開示されているが、この方法では、得られる複合体のクラム径の大きさが 500 μm 以下と小さく、ジエン系ゴム・無機化合物複合体を得るための製造工程において、
25 取り扱いに手間を要し、作業性が悪いという問題がある。

また、シリカ等の無機充填剤を、カーボンプラック等と組み合わせた補強剤を用いて得られるタイヤトレッドは、転がり抵抗が小さく、ウェットスキッド抵抗に代表される操縦安定性に優れる。しかし、加硫ゴムの耐摩耗性、引張強度等に劣るという問題がある。

近年、上記のような補強剤の代わりに、水酸化アルミニウム粉末のみを添加し、これらを乾式混練して得られたゴム組成物が知られている（特開 2000-204197 号公報の従来技術欄参照）。

また、シリカ及び／又はカーボンブラックと、水酸化アルミニウムとを併用したゴム組成物（特開 2000-204197 号公報、特開 2000-302914 号公報参照）や、シリカと、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等を併用したゴム組成物（特開平 11-181155 号公報参照）等も開示されている。これらのゴム組成物も、各所定原料粉末を乾式混練することによって調製されており、水酸化アルミニウム等の分散が十分ではなく、得られるゴム製品の十分な耐摩耗性及び引張強度が発現しないという問題がある。

更に、特開 2002-241507 号に開示される方法では、水酸化アルミニウムの生成収率が低く、耐摩耗性はわずかな改善に留まってしまう。

また、国際公開 02/20655 号公報には、ジエン系ゴムの水分散液と、無機化合物の水系分散液とを混合することを特徴とするジエン系・無機化合物複合体の製造方法が開示されており、無機化合物の水系分散液の pH は、8.5～11 又は 2～4 が好ましいと開示されている。

しかし、複合体を構成する無機化合物が水酸化アルミニウムの場合、合成ゴムの通常の凝固条件である強酸性下、例えば pH 2～4 で凝固を行うと、ジエン系ゴムの水分散液と、無機化合物の水系分散液とを短時間のうちに混合によって、ジエン系ゴムは軽く水溶液の上に浮き、一方、水酸化アルミニウムを含む無機化合物は重く沈殿し、水酸化アルミニウムが分散したゴムを共凝固させることが困難である。また、これをうまく共凝固させようとすると攪拌に時間がかかりすぎ効率的でないという問題があった。

更に、強酸性下で共凝固を行うと、硫酸を使用した場合、酸性にするため多量の硫酸を使用しなければならず、目的とする水酸化アルミニウムの他に副生物である硫酸アルミニウム等が析出しジエン系ゴムに取り込まれ、相対的に目的とする水酸化アルミニウムの純度が低くなるという問題があった。

他方、アルカリ性下ではジエン系ゴムは凝固し難いため、ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を効率よく得ることが困難であった。

一方、水酸化アルミニウム溶液は、弱酸性～弱アルカリ性のpH領域において水酸化アルミニウムの一部が析出し、懸濁状態（スラリー状態）となることから、このpH領域での凝固は好ましくないと思われていた。

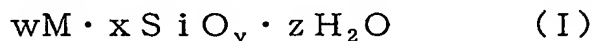
5 発明の開示

本発明は、上記問題を解決するものであり、ジエン系ゴム中への無機化合物の分散性が高く、比較的大きなクラム径とすることによって、ジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造時の作業性を向上させることのできる製造方法、並びに、耐摩耗性に一段と優れるゴム製品を与えるジエン系ゴム・無機化合物複合体及びその製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、水酸化アルミニウムが高純度で且つ均一に分散した、耐摩耗性に一段と優れるジエン系ゴム・無機化合物複合体及びこの複合体を効率よく短時間で製造できる製造方法を提供することを目的とする。尚、本発明における「水酸化アルミニウム」とは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （ n は0～4の整数）を含み、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ で換算するものとする。

本発明は、以下の通りである。

1. ジエン系ゴムと下記一般式（I）で表される無機化合物とを含む複合体の製造方法であって、上記無機化合物及び／又は該無機化合物を形成可能な物質と、アニオン性化合物と、上記ジエン系ゴムの分散液とを混合する工程を備えることを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。



（式中、Mは、Al、Mg、Ti及びCaから選ばれる少なくとも1種の金属元素、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y及びzはそれぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数及び0～10の整数である。）

2. 上記無機化合物を形成可能な物質は、金属塩、金属のオキソ酸塩及び有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種である上記1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

3. 上記アニオン性化合物が、カルボキシル基を有する化合物である上記1に記

載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

4. 上記カルボキシル基を有する化合物が、ロジン酸塩及び脂肪酸塩から選ばれる少なくとも1種である上記3に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

5 5. 上記ジエン系ゴムの分散液は、乳化重合によって合成されたジエン系ゴムラテックスである上記1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

6. 上記により得られる混合液より、金属塩を含む電解液を用いて、ジエン系ゴムと上記無機化合物とを共凝固させ、その後これをろ別し、次いで乾燥する工程を備える上記1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

10 7. 上記ジエン系ゴムは、極性基を有するジエン系ゴムである上記1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

8. 上記極性基は、ヒドロキシル基、オキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基及びジアゾ基から選ばれる少なくとも1種である上記7に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

15 9. 上記一般式(I)で表される無機化合物が、下記一般式(II)で表される無機化合物である上記1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

20
$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad (\text{II})$$

(式中、mは0～4の整数であり、nは0～4の整数である。)

10. 上記金属塩、金属のオキソ酸塩又は有機金属化合物を構成する金属は、アルミニウムである上記2に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

25 11. 上記により得られる混合液に、更に、ジエン系ゴムの分散液を混合する工程を備える上記1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

12. 上記1に記載の方法で得られたことを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体。

13. ジエン系ゴム及び水酸化アルミニウムを含む複合体の製造方法であって、pHを5.1～8.4に調整したアルミニウム含有懸濁液を調製する工程と、上

記アルミニウム含有懸濁液と、ジエン系ゴムの分散液と、を混合し、ジエン系ゴム及び水酸化アルミニウムを共凝固させる工程と、を順次備えることを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

14. 上記共凝固させた混合液に、更に酸及び凝固促進剤から選ばれる少なくとも1種を添加して、共凝固を完結させる工程を備える上記13に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

15. 上記アルミニウム含有懸濁液は、アルミン酸塩を含むアルミニウム塩を用いて調製されたものである上記13に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

16. 上記ジエン系ゴムの分散液は、乳化重合によって合成されたジエン系ゴムラテックスである上記13に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

17. 凝固物を、ろ別し、その後、乾燥する工程を備える上記13に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

18. 上記ジエン系ゴムは、極性基を有するジエン系ゴムである上記13に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

19. 上記極性基は、ヒドロキシル基、オキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基及びジアゾ基から選ばれる少なくとも1種である上記18に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

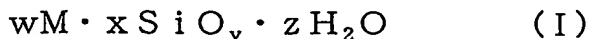
20. 上記13に記載の方法で得られたことを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体。

発明の実施の形態

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明の第1のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法は、ジエン系ゴムと下記一般式(I)で表される無機化合物とを含む複合体の製造方法であり、上記無機化合物及び／又はこの無機化合物を形成可能な物質と、アニオン性化合物

と、上記ジエン系ゴムの分散液とを混合する工程を備えることを特徴とする。



(式中、Mは、Al、Mg、Ti及びCaから選ばれる少なくとも1種の金属元素、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y及びzはそれぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数及び0～10の整数である。)

本発明に係わる「ジエン系ゴム」は、ゴムを構成する単量体単位として共役ジエン系単量体単位を有しているもの、例えば、共役ジエン系単量体からなる(共)重合体、共役ジエン系単量体と、ビニル芳香族単量体及びオレフィン性不飽和ニトリル単量体から選ばれる単量体とからなる共重合体等であれば、特に限定されない。具体的には、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソpreneゴム、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ブタジエン・イソprene共重合ゴム、ブタジエン・スチレン・イソprene共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合ゴム、クロロpreneゴム等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

本発明で用いるジエン系ゴムとしては、乳化重合により得られたジエン系ゴムが好ましく、例えば、乳化重合ブタジエンゴム、乳化重合スチレン・ブタジエン共重合ゴム、乳化重合アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、乳化重合アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合ゴム等が挙げられる。

尚、上記ジエン系ゴムは、油が添加されてなる油展ゴムであってもよいし、非油展ゴムであってもよい。更には、これらを組み合わせる用いてもよい。

本発明の製造方法において用いられる「ジエン系ゴムの分散液」は、上記例示したジエン系ゴムが、好ましくは水系媒体に分散されたものであり、特に限定されるものではない。また、上記例示したジエン系ゴムの分散方法についても同様である。分散媒は通常、水であるが、水にアルコール等が溶解する水系媒体であってもよい。上記分散液としては、乳化重合により得られるジエン系ゴムラテックスが好ましい。その形態としては、天然ゴムラテックス、ジエン系合成ゴムを再乳化させたエマルジョン、水系媒体中で重合することにより生成するジエン系合成ゴムエマルジョン、ジエン系合成ゴム分散液等が挙げられる。これらは、そ

れぞれ1種単独で、あるいはジエン系ゴムの種類若しくは分散液の種類を問わず、2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記共役ジエン系単量体（以下、「共役ジエン」ともいう。）としては、1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、イソプレン等が挙げられる。これらのうち、1, 3-ブタジエン、イソプレン等が好ましく、1, 3-ブタジエンがより好ましい。また、上記共役ジエンは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記ビニル芳香族単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフルオロスチレン等が挙げられる。これらのうち、スチレンが好ましい。また、上記ビニル芳香族単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記オレフィン性不飽和ニトリル単量体としては、（メタ）アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。これらの単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

本発明の製造方法において用いられるジエン系ゴムとしては、上記単量体から形成される単量体単位からなるジエン系ゴムのみならず、極性基を有するジエン系ゴムを用いることができる。この極性基を有するジエン系ゴムを用いる場合には、得られる複合体に含まれる無機化合物の分散性及び得られるゴム製品の補強特性がともに向上する。

上記極性基としては、周期律表の第2周期乃至第4周期にあり、且つ、第5B族又は第6B族に属する元素、具体的には、窒素、酸素、硫黄、リン等の元素、なかでも、窒素、酸素等の元素を含む官能基が好ましい。このような極性基としては、ヒドロキシル基、オキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニト

リル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基、ジアゾ基、含酸素複素環基、含窒素複素環基、含硫黄複素環基等が挙げられる。上記ジエン系ゴムは、極性基を1種のみ有してもよいし、2種以上を有してもよい。また、これらの極性基のうち、ヒドロキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシ基、スルフィド基、スルホニル基、アミノ基、ニトリル基、含窒素複素環基等が好ましく、ヒドロキシ基、アルコキシシリル基、カルボキシ基、アミノ基、ニトリル基、含窒素複素環基等が更に好ましく、特に、ヒドロキシ基及びアミノ基が最も好ましい。

上記極性基を有するジエン系ゴムとするために、通常、共役ジエン等の単量体と、上記極性基を有するビニル系単量体とを重合することによって得ることができる。

この極性基を有するビニル系単量体は、上記極性基を分子内に少なくとも1つ有する重合性単量体であれば特に限定されない。即ち、1分子に2以上の極性基を有してもよい。また、1分子に異なる極性基を1種以上有してもよい。

上記極性基を有するビニル系単量体としては、ヒドロキシ基を有するビニル系単量体、アルコキシシリル基を有するビニル系単量体、エポキシ基を有するビニル系単量体、カルボキシ基を有するビニル系単量体、アミノ基を有するビニル系単量体、ニトリル基を有するビニル系単量体等が挙げられる。これらのビニル系単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記ヒドロキシ基を有するビニル系単量体としては、1分子中に少なくとも1つの第1級、第2級又は第3級ヒドロキシ基を有する重合性単量体等を用いることができる。このようなヒドロキシ基を有するビニル系単量体としては、ヒドロキシ基を有する不飽和カルボン酸系単量体、ヒドロキシ基を有するビニル芳香族単量体、ヒドロキシ基を有するビニルエーテル系単量体、ヒドロキシ基を有するビニルケトン系単量体、(メタ)アリルアルコール等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらのうち、ヒドロキシ基を有する不飽和カルボン酸系単量体、ヒドロキシ基を有するビニル芳香族単量体が好ましい。

ヒドロキシ基を有する不飽和カルボン酸系単量体としては、アクリル酸、メ

タクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエステル、アミド、無水物等の誘導体が挙げられる。これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸等のエステルの誘導体が好ましい。

上記ヒドロキシル基を有する不飽和カルボン酸系単量体としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール（アルキレングリコール単位数は、例えば、2～23）のモノ（メタ）アクリレート類、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド等のヒドロキシル基を有する不飽和アミド類等が挙げられる。これらのうち、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類が好ましい。

また、上記ヒドロキシル基を有するビニル芳香族単量体としては、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、m-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-ビニルベンジルアルコール等が挙げられる。

上記アルコキシシリル基を有するビニル系単量体としては、（メタ）アクリロキシメチルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルトリエトキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルトリプロポキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルメチルジプロポキシシラン、（メタ）アクリロキシメチルジメチルプロポキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロ

キシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリ
プロポキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジプロポキシシラ
ン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルジメチルプロポキシシラン、 γ -（メ
タ）アクリロキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキ
5 シプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチ
ルジベジロキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルジメチルベジロキシ
シランや、特開平7-188356号公報等で開示されるトリメトキシビニルシ
ラン、トリエトキシビニルシラン、6-トリメトキシシリル-1,2-ヘキセン、
p-トリメトキシシリルスチレン等が挙げられる。これらのアルコキシシリル基
10 を有するビニル系単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いる
ことができる。

上記エポキシ基を有するビニル系単量体としては、（メタ）アリルグリシジル
エーテル、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-オキシシクロヘキシル
（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらのエポキシ基を有するビニル系単
15 量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記カルボキシル基を有するビニル系単量体としては、（メタ）アクリル酸、
マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラコン酸、けい皮酸等の不飽和カルボ
ン酸類、フタル酸、コハク酸、アジピン酸等の非重合性多価カルボン酸と、（メ
タ）アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のヒドロ
20 キシル基を有する不飽和化合物とのモノエステル等の遊離カルボキシル基を有す
るエステル類及びその塩等が挙げられる。これらのうち、不飽和カルボン酸類が
好ましい。これらのカルボキシル基を有するビニル系単量体は、1種単独である
いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記アミノ基を有するビニル系単量体としては、1分子中に第1級、第2級及
び第3級アミノ基から選ばれる少なくとも1つのアミノ基を有する重合性単量体
25 が挙げられる。これらのうち、第3級アミノ基を有するビニル系単量体（ジアル
キルアミノアルキル（メタ）アクリレート類、第3級アミノ基を有するビニル芳
香族化合物等）が特に好ましい。また、上記アミノ基を有するビニル系単量体は、
それぞれ1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

第1級アミノ基を有するビニル系単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、アミノメチル（メタ）アクリレート、アミノエチル（メタ）アクリレート、アミノプロピル（メタ）アクリレート、アミノブチル（メタ）アクリレート、p-アミノスチレン等が挙げられる。

5 第2級アミノ基を有するビニル系単量体としては、アニリノスチレン類、アニリノフェニルブタジエン類、N-モノ置換（メタ）アクリルアミド類等が挙げられる。

上記アニリノスチレン類としては、アニリノスチレン、 β -フェニル-p-アニリノスチレン、 β -シアノ-p-アニリノスチレン、 β -シアノ- β -メチル-p-アニリノスチレン、 β -クロロ-p-アニリノスチレン、 β -メチル- β -メトキシカルボニル-p-アニリノスチレン、 β -カルボキシ-p-アニリノスチレン、 β -メトキシカルボニル-p-アニリノスチレン、 β -(2-ヒドロキシエトキシ)カルボニル-p-アニリノスチレン、 β -ホルミル-p-アニリノスチレン、 β -ホルミル- β -メチル-p-アニリノスチレン、 α -カルボキシ- β -カルボキシ- β -フェニル-p-アニリノスチレン等が挙げられる。

10
15

上記アニリノフェニルブタジエン類としては、アニリノフェニルブタジエン及びその誘導体等を用いることができ、1-アニリノフェニル-1, 3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-メチル-1, 3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-3-クロロ-1, 3-ブタジエン、3-アニリノフェニル-2-メチル-1, 3-ブタジエン、1-アニリノフェニル-2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-1, 3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-メチル-1, 3-ブタジエン、2-アニリノフェニル-3-クロロ-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。

20

また、上記N-モノ置換（メタ）アクリルアミド類としては、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

25

第3級アミノ基を有するビニル系単量体としては、N, N-ジ置換アミノアルキルアクリレート、N, N-ジ置換アミノアルキルアクリルアミド、N, N-ジ

置換アミノ芳香族ビニル化合物、ピリジル基を有するビニル化合物等が挙げられる。

上記N, N-ジ置換アミノアクリレートとしては、N, N-ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノブチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノブチル（メタ）アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジブチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジブチルアミノブチル（メタ）アクリレート、N, N-ジヘキシルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジオクチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルフォリン等のアクリル酸又はメタアクリル酸のエステル等が挙げられる。これらのうち、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジオクチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-メチル-N-エチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が好ましい。

上記N, N-ジ置換アミノアルキルアクリルアミドとしては、N, N-ジメチルアミノメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノブチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノブチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル-N-エチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジブチルアミノブチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジヘキシルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジヘキシルアミノプロピル（メタ）ア

クリルアミド、N，N－ジオクチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアクリルアミド化合物又はメタアクリルアミド化合物等が挙げられる。これらのうち、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジオクチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等が好ましい。

上記のN，N－ジ置換アミノ芳香族ビニル化合物としては、N，N－ジメチルアミノエチルスチレン、N，N－ジエチルアミノエチルスチレン、N，N－ジプロピルアミノエチルスチレン、N，N－ジオクチルアミノエチルスチレン等のスチレン誘導体が挙げられる。

また、アミノ基の代わりに含窒素複素環基であってもよく、この含窒素複素環としては、ピロール、ヒスチジン、イミダゾール、トリアゾリジン、トリアゾール、トリアジン、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、キノリン、プリン、フェナジン、プテリジン、メラミン等が挙げられる。これらの含窒素複素環は、他のヘテロ原子を環中に含んでいてもよい。

含窒素複素環基のうち、ピリジル基を有するビニル化合物としては、2－ビニルピリジン、3－ビニルピリジン、4－ビニルピリジン、5－メチル－2－ビニルピリジン、5－エチル－2－ビニルピリジン等が挙げられる。これらのうち、2－ビニルピリジン、4－ビニルピリジン等が好ましい。また、これらのピリジル基を有するビニル系単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせることができる。

上記ニトリル基を有するビニル系単量体としては、（メタ）アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられ、これらのニトリル基を有する単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせることができる。

上記ジエン系ゴムを構成する各単量体単位の含有量は、要求される特性に応じて適宜選択され、単量体単位の全量を100質量%とした場合、共役ジエン単量体単位量が、通常、40～100質量%、好ましくは50～90質量%、より好ましくは60～85質量%の範囲であり、ビニル芳香族単量体単位量が、通常、0～60質量%、好ましくは10～50質量%、より好ましくは15～40質量%の範囲である。そして、極性基を有するジエン系ゴムの場合には、その極性

基を有する単量体の極性の大きさに応じて適宜選択されるが、その単量体からなる単量体単位の含有量は、通常、0.01～20質量%、好ましくは0.05～10質量%である。この単量体単位の含有量が0.01質量%未満であると、たとえ大きな極性を有する単量体を用いた場合であっても、複合体を構成することとなる無機化合物との相互作用が小さくなることがあり、それによって、本発明の効果を十分に得られないことがある。一方、20質量%を超えて含有する場合には、無機化合物と強く凝集し加工が困難となる傾向にある。尚、この各単量体単位の含有量を有するジエン系ゴムを用いた場合には、その中に無機化合物が均一に分散した複合体、更には、耐摩耗性に一段と優れるゴム製品を与えるゴム組成物を得ることができる。

上記ジエン系ゴムの重合方法は特に限定されず、ラジカル重合法、アニオン重合法等が挙げられる。ラジカル重合法としては、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等があるが、本発明においては、ジエン系ゴムの分散液を用いるため、重合終了時に安定な乳化分散液が得られる乳化重合が特に好ましい。この乳化重合は、公知の方法を適用でき、所定の単量体を乳化剤の存在下に水系媒体中で乳化させ、ラジカル重合開始剤により重合を開始し、所定の重合転化率に達した後、重合停止剤にて重合を停止する等によってジエン系ゴムを得ることができる。

上記乳化剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。これらの乳化剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。安定な乳化分散液が得るためには、通常、アニオン系界面活性剤が多用され、例えば、炭素数10以上の長鎖脂肪酸塩、ロジン酸塩等が用いられる。具体的には、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等のカリウム塩又はナトリウム塩等が挙げられる。また、ふっ素系の界面活性剤を使用することもできる。

上記ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の有機過酸化物を使用することができる。また、

アゾビスイソブチロニトリル等のジアゾ化合物、過硫酸カリウム等の無機過酸化物、これら過酸化物と硫酸第一鉄との組み合わせ等のレドックス系触媒等を用いることもできる。これらのラジカル重合開始剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

5 ジエン系ゴムの分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することもできる。この連鎖移動剤としては、tert-ブチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、四塩化炭素、チオグリコール類、ジテルペン、ターピノーレン、 γ -テルピネン類、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

10 乳化重合によるジエン系ゴムの重合において、各々の単量体、乳化剤、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等は、反応容器に全量を一括して投入して重合を開始してもよいし、反応継続時に各成分を連続的あるいは間欠的に追加し、添加してもよい。本発明に係わるジエン系ゴムの重合は、酸素を除去した反応器を用いて、通常、0～100℃の温度で、好ましくは0～80℃で行うことができる。反応
15 途中で温度あるいは攪拌等の操作条件等を適宜に変更することもできる。重合方式は連続式でもよいし、回分式であってもよい。

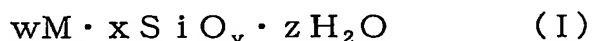
また、重合転化率が大きくなるとゲル化することがあり、重合転化率は80%以下に抑えることが好ましく、特に、重合転化率30～70%の範囲で重合を停止することが好ましい。重合の停止は所定の重合転化率に達した時点で、重合停
20 止剤を添加することによって行われる。重合停止剤としては、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ヒドロキノン等のキノン化合物等が挙げられる。重合停止後、反応系から必要に応じて水蒸気蒸留等の方法により未反応単量体を除去し、ジエン系ゴムが分散するラテックスとすることができる。

25 本発明において、上記ジエン系ゴムの分散液としては、上記ラテックスをそのまま用いてもよいし、ゴム用伸展油が添加された油展ゴムとして分散しているものを用いてもよい。このゴム用伸展油としては特に限定されず、例えば、ナフテン系、パラフィン系、芳香族系のプロセスオイル等を用いることができる。油展ゴムとするためのゴム用伸展油の使用量は、ラテックスに含まれるジエン系ゴム

を100質量部とした場合、好ましくは5～100質量部、特に好ましくは10～60質量部である。

上記ジエン系ゴムの分散液に含有されるジエン系ゴムあるいは油展ゴムのムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ C)]$ は、好ましくは10～200であり、より好ましくは30～150である。このムーニー粘度が10未満であると、耐摩耗性をはじめとする物性が十分でなく、200を超える場合には、作業性が悪く、混練することが困難となる。

次に、本発明に係わる「一般式 (I) で表される無機化合物」は、通常、微粒子状であり、上記ジエン系ゴム中に、均一に分散して、ジエン系ゴムとともに複合体を形成しているものである。



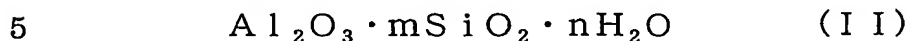
(式中、Mは、Al、Mg、Ti及びCaから選ばれる少なくとも1種の金属元素、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y及びzはそれぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数及び0～10の整数である。)

尚、上記無機化合物には、金属自体は含まれない。

上記無機化合物としては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ (Al_2O_3)、ペーマイト、ダイアスポア等のアルミナ-水和物 ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)、ギブサイト、パイヤライト等の水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$)、酸化マグネシウム (MgO)、水酸化マグネシウム ($Mg(OH)_2$)、酸化カルシウム (CaO)、水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$)、酸化アルミニウムマグネシウム ($MgO \cdot Al_2O_3$)、ルチル、アナターゼ等のチタン白 (TiO_2)、チタン黒 (TiO_{2n-1})、焼成クレー ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$)、パイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、タルク ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、アタパルジャイト ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$)、ケイ酸マグネシウムカルシウム ($CaMgSiO_4$)、ケイ酸アルミニウム ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 、 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム ($MgSiO_3$)、ケイ酸カルシウム ($CaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$)、各種ゼオライトのように電荷を補正する水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む結晶性アルミノ

ケイ酸塩等が挙げられる。これらの無機化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

上記無機化合物のうち、下記一般式（I I）で表される無機化合物であることが好ましい。



（式中、mは0～4の整数であり、nは0～4の整数である。）

この無機化合物としては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ、ペーマイト、ダイアスポア等のアルミナ-水和物、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム、焼成クレー、カオリン、パイロフィライト、ベントナイト等が
10 挙げられる。これらの無機化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ
て用いることができる。

上記無機化合物は、その好ましい粒径は10 μm 以下であり、更に好ましくは3 μm 以下である。この無機化合物の粒径が大きすぎると、ゴム製品の耐破壊特性、耐摩耗性が悪化することがある。

15 上記無機化合物の使用量は、上記ジエン系ゴムの分散液に含有されるジエン系
ゴム100質量部に対し、好ましくは5～200質量部、より好ましくは5～6
7質量部、更に好ましくは7～60質量部である。この使用量が少なすぎると、
タイヤ製品とした場合に、濡れた路面でのグリップ性能の向上が得られにくい。
一方、使用量が多すぎると、複合体の製造が困難となることがあり、製造できた
20 としても、ジエン系ゴム中への無機化合物の分散性が悪化する、複合体が著しく
固くなる等の問題が生じるので、好ましくない。

上記無機化合物を用いて、ジエン系ゴム・無機化合物複合体を製造するためには、上記無機化合物は、他の材料と予め混合する等の目的のためにそのまま用いてもよいし、水等の水性媒体中に溶解あるいは分散させたものを用いてもよい。
25 後者の場合、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー、ダイノミル、ボールミル、チューブミル、スーパーミキサー等を用いることができる。

本発明においては、複合体を構成する無機化合物を上記一般式（I）で表される無機化合物とするために、上記無機化合物を形成可能な物質（以下、「無機化合物形成物質」ともいう。）を製造原料として用いることもできる。

上記無機化合物形成物質としては、無機物質、有機系物質のいずれでもよい。この無機物質としては、金属塩、金属のオキソ酸塩等が挙げられ、(1)塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性塩化アルミニウム、塩基性硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム等のアルミニウム塩等、(2) 5 亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム（六水和物）、硝酸マグネシウム（六水和物）、硫酸マグネシウム、三塩化チタン、四塩化チタン等、(3) アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸塩（アルミニウムのオキソ酸塩）等が挙げられる。これらの化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

10 これらの化合物は、水、酸、アルカリ等に溶解又は分散した形で用いることができる。

また、これらの化合物に、ケイ素塩（塩化ケイ素等）及び／又はケイ素のオキソ酸塩（ケイ酸ナトリウム等のケイ酸塩）を加えることもできる。その際、ケイ酸塩とアルミニウム塩もしくはアルミン酸塩は、同一の水溶液として用いてもよい、 15 それぞれ別の水溶液を調製して用いてもよい。

上記有機系物質としては、有機金属化合物が挙げられ、各金属のアルコキシドが好ましい。例えば、トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、テトラエトキシチタン、 20 テトラプロポキシチタン、又はそれらの少なくとも1つが塩素等の加水分解可能なハロゲン等が置換された化合物等が挙げられる。これらの化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

また、これらの有機金属化合物は、通常、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等の水溶性アルコールに例示される有機溶媒に溶解した状態で用いられる。従って、この有機金属化合物の溶解液に水を加えることにより、有機 25 金属化合物を加水分解させ、次いで、その加水分解物を縮合することにより、無機化合物形成物質を含む溶液が得られる。有機金属化合物と水との反応においては、縮合反応を促進するために、必要に応じて酸性物質又はアルカリ性物質を添加してもよい。これらは、酸又はアルカリの水溶液として添加することもできる。

上記のようにして得られた有機系物質、あるいはこの有機系物質を含む溶液又

は分散液は、上記無機物質を含む溶液又は分散液と混合して用いることもできる。使用時には、必要に応じてpH等の調整を行ってもよい。

更に、上記無機化合物形成物質は、上記無機化合物と組み合わせて用いることもできる。

5 尚、上記無機化合物として、上記一般式 (I I) で表される無機化合物とするためには、無機酸塩及び／又は有機酸塩のアルミニウム塩、有機アルミニウム塩等が水、酸、アルカリ等に溶解あるいは分散したアルミニウム含有溶液を用いることができる。尚、これらの化合物のほとんどは、上記無機化合物形成物質に相当するものである。

10 上記無機酸塩及び有機酸塩としては、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、次亜硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、次亜硝酸塩、塩素酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、臭素酸塩、亜臭素酸塩、次亜臭素酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、酢酸塩、コハク酸塩、フタル酸塩、ヘキサン酸塩等のオキソ酸塩や、塩酸塩（塩化物、ポリ塩化物）等の水素酸塩、アルミノケイ酸塩
15 等が挙げられる。また、これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

 上記化合物のうち、水、酸、アルカリ等の媒体に溶解しないものは、これらの媒体中で分散させた状態で用いることができる。その際には、上記で例示したコロイドミル、ホモジナイザー等を用いることができる。

20 また、上記化合物の分散液としては、以下のような方法で調製したもの等を用いることもできる。

 (1) 塩基性アルミニウム塩を加熱ゲル化し、これを塩基で中和したもの。

 (2) 塩化アルミニウム等のアルミニウム塩とアルミン酸塩とを加えて中和して得られるようなアルミナゲル。

25 (3) アルミン酸塩を鉱酸類と反応させるか、硫酸アルミニウム等のアルミニウム塩を水酸化ナトリウム等のアルカリと反応させることにより生成する水酸化アルミニウムの沈殿を、同様に水等の水性媒体中にせん断攪拌により微細に分散させたもの。

 (4) 特公昭40-8409公報等の開示されているような、アルミン酸ナトリ

ウムや硫酸アルミニウム等から調製したアルミナゲルを解膠して調製したアルミナゾル。

また、上記有機アルミニウム塩としては、上記で例示したアルミニウムアルコキシドが好ましく、例えば、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム等が挙げられる。また、これら化合物を構成するアルコキシル基が塩素等のハロゲン原子によって置換されたものであってもよい。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記のようにして得られたアルミニウム含有溶液は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、上記アルミニウム塩を用いて調製されたものと、上記有機アルミニウム塩を用いて調製されたものとを組み合わせ（例えば、アルミン酸塩を用いて調製された溶液と、有機アルミニウム塩を用いて調製された溶液とを任意の割合で混合したもの）て用いてもよい。

また、上記無機化合物形成物質としては、上記一般式（I）を構成する金属元素の単体金属（Al、Mg、Ti又はCa）をアルカリ処理して得られたものであってもよい。

上記無機化合物形成物質の使用量は、上記ジエン系ゴムの分散液に含有されるジエン系ゴム100質量部に対し、形成される一般式（I）あるいは（II）の無機化合物の生成量が好ましくは5～200質量部、より好ましくは5～67質量部、更に好ましくは7～60質量部となるように選択される。上記無機化合物形成物質を用いて上記無機化合物を含有する複合体とする場合には、副生成物を含有することがあるため、それを考慮して使用量を選択すればよい。また、この無機化合物形成物質と、上記無機化合物と、を併用する場合も同様の手法で両者の使用量を選択すればよい。

本発明のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法の特徴は、上記ジエン系ゴムの分散液と、上記無機化合物及び／又は上記無機化合物形成物質と、更にアニオン性化合物と、を混合する工程を備えることである。

上記アニオン性化合物としては、負の電荷を有するものであれば特に限定されないが、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等を有するアニオン性界面活

性剤等が挙げられる。本発明においては、カルボキシル基を有する化合物が特に好ましい。ここで、「カルボキシル基」とは、 $-\text{COOH}$ 及び $-\text{COO}^-$ を示す。また、このカルボキシル基が、この化合物1分子中に有する数も、特に限定されない。この化合物としては、上記ジエン系ゴムの説明において、アニオン系界面

5 活性剤（乳化剤）として例示したロジン酸塩や、脂肪酸塩、ナフテン酸塩、エーテルカルボン酸塩、アルケニルコハク酸塩、N-アシルサルコシン塩、N-アシルグルタミン酸塩等を用いることができる。これらは、それぞれ1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記ロジン酸塩としては、ロジン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、

10 アンモニウム塩等が挙げられる。アルカリ金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。本発明で使用するロジン酸塩としては、カリウム塩が好ましい。

上記脂肪酸塩としては、炭素数10～20の脂肪酸のカリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、低級アミン塩等が挙げられる。これらのうち、

15 パルミチン酸塩、ステアリン酸塩、ラウリン酸塩、リノール酸塩及びリノレン酸塩が好ましい。

上記アニオン性化合物は、そのままの状態（固形等）で用いてもよいし、上記ジエン系ゴムの分散液、上記無機化合物の分散液あるいは溶解液、又は、上記無機化合物形成物質の分散液あるいは溶解液を構成する水系媒体に溶解あるいは分散させた状態で用いてもよい。

20

上記アニオン性化合物の使用量は、上記ジエン系ゴムの分散液に含有されるジエン系ゴム100質量部に対して、好ましくは0.5～10質量部であり、より好ましくは1～6質量部である。このアニオン性化合物の使用量が少なすぎると、得られるジエン系ゴム・無機化合物複合体が小さくなりすぎることがある。

尚、このアニオン性化合物は、上記のように、ジエン系ゴムの分散液の製造のためにも用いられるため、ジエン系ゴムの製造時に過剰のアニオン性化合物を使用する方法でもよい。

25

本発明の製造方法における、「上記無機化合物及び／又は上記無機化合物形成物質と、上記アニオン性化合物と、上記ジエン系ゴムの分散液とを混合する工

程」では、その混合方法は特に限定されない。即ち、各成分を一括して混合してもよいし、分割混合したものを最後に一括して混合してもよい。好ましい混合方法は、（１）上記無機化合物及び／又は上記無機化合物形成物質と、上記アニオン性化合物との混合の後、上記ジエン系ゴムの分散液と混合する方法、（２）上記無機化合物及び／又は上記無機化合物形成物質と、上記ジエン系ゴムの分散液の一部との混合の後、この混合物と上記アニオン性化合物とを混合し、更に、残りのジエン系ゴムの分散液と混合する方法、（３）上記ジエン系ゴムの分散液と上記アニオン性化合物とを混合の後、上記無機化合物及び／又は上記無機化合物形成物質を更に混合する方法等が挙げられる。

次いで、上記混合物から、ジエン系ゴム・無機化合物複合体を取り出すには、ラテックスからゴム成分を凝固させる一般的な方法を適用して凝固物として取り出すことができ、また、加熱、減圧等の方法により水系媒体を除去して取り出してもよい。より均一なジエン系ゴム・無機化合物複合体とするためには前者の方法が好ましい。ジエン系ゴムの分散液に予めゴム用伸展油が配合されている場合には、この凝固によって、油展ゴム・無機化合物複合体として取り出すことができる。

凝固方法は、例えば、電解液構成成分である（１）塩化ナトリウム、塩化カリウム、（２）カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム等の多価金属の塩、例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム等の水溶液、及び／又は、（３）必要に応じ塩酸、硝酸、硫酸等を添加するものであり、これによって、ジエン系ゴム・無機化合物複合体をクラムとして凝固させることができる。これらは、１種単独であるいは２種以上を組み合わせ用いることができる。この際に、微細の無機化合物を高分子凝集剤（アニオン系、ノニオン系及びカチオン系のうち、特にアニオン系、ノニオン系）等を用いて凝固させることもできる。この共凝固の際の温度、pH等は特に限定されないが、製造されるジエン系ゴム・無機化合物複合体に残留する無機塩を低減するためには、温度を１０℃以上、好ましくは１０～８０℃、より好ましくは１０～５０℃とし、pH値（２５℃におけるpH値）を２～１４

(好ましくはpH 4～11)の範囲内に制御することが好ましい。10℃未満では、工業的に適さない傾向にあり、一方、温度が高すぎると、大きなクラムが得られないことがある。上記好ましい温度範囲のうち、より低い温度範囲内で共凝固することにより、大きな複合体を得ることができる。

5 ジエン系ゴム及び無機化合物を共凝固させた後、通常、凝固物を水洗する等により、乳化剤、電解質等を除去し、次いで、熱風乾燥、真空乾燥等により水分を除去して乾燥を行う。以上より、ジエン系ゴム中に無機化合物が均一に分散した複合体が得られる。

10 本発明によって製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体の数平均粒子径は、通常、1～50mmであり、好ましくは3～20mmである。このジエン系ゴム・無機化合物複合体の粒径が上記範囲であれば、製造時の作業性を向上させるクラムを得ることができる。

15 本発明の第2のジエン系ゴム・無機化合物複合体（以下、「ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体」ともいう。）の製造方法は、ジエン系ゴム及び水酸化アルミニウムを含む複合体の製造方法であり、pHを5.1～8.4に調整したアルミニウム含有懸濁液を調製する工程と、上記アルミニウム含有懸濁液と、ジエン系ゴムの分散液と、を混合し、ジエン系ゴム及び水酸化アルミニウムを共凝固させる工程と、を順次備えることを特徴とする。

20 上記ジエン系ゴムは、第1のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法の説明におけるジエン系ゴムと同様である。

次に、「アルミニウム含有懸濁液」について説明する。

25 上記アルミニウム含有懸濁液としては、pHが5.1～8.4、好ましくは5.5～8.3、より好ましくは6.0～8.0、特に好ましくは6.5～7.5であり、水酸化アルミニウムを形成可能な成分を含むものであれば特に限定されず、Al成分が溶解しているもの（アルミニウムイオン、アルミニウム化合物のイオン等）であってもよいし、アルミニウム化合物が分散して含まれているものであってもよい。

上記アルミニウム含有懸濁液の具体例としては、アルミニウム塩が水、酸、アルカリ等に溶解又は分散したもの、有機金属化合物（有機アルミニウム化合物）

が溶解した液等をpH5.1～8.4に調整したものが挙げられる。pHの調整は、酸（硫酸、塩酸）又はアルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）等を用いることができる。

尚、含有されるAl成分の存在状態（化学状態）を問わず、ジエン系ゴムの分散液と混合する前にアルミニウム含有懸濁液のpHを5.1～8.4に調整しておくことが必要である。また、アルミニウム含有懸濁液は、一部沈殿することがあり、pH調整中あるいはpH調整後に沈殿物の生成を防ぐため、攪拌することが好ましい。

上記アルミニウム含有懸濁液のpHが5.1より低いと、得られる複合体中の水酸化アルミニウムの歩留まりが低くなり、一方、pHが8.4を超えると、ジエン系ゴムの凝固が不完全となり、凝固を完結させるために酸を添加しても、ジエン系ゴムと、水酸化アルミニウムを含むアルミニウム化合物と、が分離する傾向がある。

上記アルミニウム塩としては、無機酸塩、有機酸塩のいずれでもよい。その例としては、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、次亜硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、次亜硝酸塩、塩素酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、臭素酸塩、亜臭素酸塩、次亜臭素酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、酢酸塩、コハク酸塩、フタル酸塩、ヘキサ酸塩等のオキソ酸塩や、塩酸塩（塩化物、ポリ塩化物）等の水素酸塩、 γ -アルミナ、 α -アルミナ等のアルミナ（ Al_2O_3 ）、ペーマイト、ダイアスポア等のアルミナ1水和物（ $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ）、ギブサイト、バイヤライト等の水酸化アルミニウム（ $Al(OH)_3$ ）、酸化アルミニウムマグネシウム（ $MgO \cdot Al_2O_3$ ）、ケイ酸アルミニウム（ Al_2SiO_5 、 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 等）、アルミノケイ酸塩等が挙げられる。また、これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる。

上記アルミニウム塩のうち、水、酸、アルカリ等の媒体に溶解しないものは、これらの媒体中でせん断攪拌等により微細に分散させた状態で用いることができる。その際には、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー、ダイノミル、ボールミル、チューブミル、スーパーミキサー等を用いることができる。

また、上記アルミニウム塩の分散液としては、以下のような方法で調製したもの等を用いることもできる。

(1) 塩基性アルミニウム塩を加熱ゲル化し、これを塩基で中和したもの。

(2) 塩化アルミニウム等のアルミニウム塩とアルミン酸塩とを加えて中和して得られるようなアルミナゲル。

(3) アルミン酸塩を鉱酸類と反応させるか、硫酸アルミニウム等のアルミニウム塩を水酸化ナトリウム等のアルカリと反応させることにより生成する水酸化アルミニウムの沈殿を、同様に水等の水性媒体中にせん断攪拌により微細に分散させたもの。

(4) 特公昭40-8409公報等の開示されているような、アルミン酸ナトリウムや硫酸アルミニウム等から調製したアルミナゲルを解膠して調製したアルミナゾル。

上記アルミニウム塩のうち、水に易溶なアルミン酸塩（アルミン酸ナトリウム）が好ましい。このアルミン酸ナトリウムは水に溶けると強アルカリ性を示すが、硫酸、塩酸等の酸を添加することによってpHを容易に調整することができる。

また、上記有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムアルコキシドが好ましく、例えば、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム等が挙げられる。また、これら化合物を構成するアルコキシル基が塩素等のハロゲン原子によって置換されたものであってもよい。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

尚、有機アルミニウム化合物は、通常、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等の水溶性アルコールに例示される有機溶媒に溶解した状態で用いられる。従って、この有機金属化合物の溶解液に水を加えることにより、有機金属化合物を加水分解させ、次いで、その加水分解物を縮合することにより、Al成分を含む溶液が得られる。有機金属化合物と水との反応においては、縮合反応を促進するために、必要に応じて酸又はアルカリを添加してもよい。これらは、酸又はアルカリの水溶液として添加することもできる。上記溶液のpHを調整し

て、本発明に係わるアルミニウム含有懸濁液を調製することができる。

上記のようにして得られたアルミニウム含有懸濁液は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、上記アルミニウム塩を用いて調製されたものと、上記金属アルミニウム化合物を用いて調製されたものとを組み合わせ（例えば、アルミン酸塩を用いて調製された懸濁液と、有機アルミニウム化合物を用いて調製された懸濁液とを任意の割合で混合したもの）て用いてもよい。

また、上記アルミニウム含有懸濁液は、pH 5.1～8.4の範囲にある場合、スラリー状を示すことがある。この状態であっても、完全に溶解した状態であっても、上記ジエン系ゴムの分散液との混合を進めることができる。

本発明の「アルミニウム含有懸濁液と、ジエン系ゴムの分散液と、を混合し、ジエン系ゴム及び水酸化アルミニウムを共凝固させる工程」において、ジエン系ゴムの分散液と、アルミニウム含有懸濁液とを混合する方法は特に限定されない。全液を一括して混合してもよいし、分割添加しながら混合してもよい。バッチ生産の場合、アルミニウム含有懸濁液に、ジエン系ゴムの分散液を連続的に加える方法が好ましい。また、連続生産の場合、複合体を構成する水酸化アルミニウム及びジエン系ゴムが所定の含有割合を維持できるように、アルミニウム含有懸濁液に、ジエン系ゴムの分散液を連続的に加える方法が好ましい。混合時の温度は、通常、10～80℃、好ましくは20～60℃、更に好ましくは30～50℃である。

尚、混合の際には、ジエン系ゴムの分散液に含有されるジエン系ゴムの固形分と、アルミニウム含有懸濁液に含有されるAl（ Al_2O_3 換算）量とを下記範囲に調整しておくことが好ましい。即ち、ジエン系ゴム100質量部に対して、 Al_2O_3 を好ましくは3～130質量部、より好ましくは5～100質量部の範囲とするものである。この量が少なすぎると、フィラーとしての効果が十分でなく、一方、多すぎると、ゴムの効果が十分でなくなる傾向にある。

尚、上記アルミニウム含有懸濁液と、上記ジエン系ゴムの分散液とを混合した時点で凝固が始まり、ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体からなる凝固物（以下、「クラム」ともいう。）が得られるが、通常、アルカリ性であるジエン

系ゴムの分散液の影響で、混合液のpHが高くなった場合には、凝固が完結しないことがある（混合液に濁りが残る）。このような場合には、凝固を完結させるために、酸、凝固促進剤等を添加することが好ましい。酸を添加する場合には、硫酸、塩酸を、好ましくは硫酸を用い、pHを5.0～8.0に調整することが好ましい。このとき、pHを5.0よりも低くすると、生成する水酸化アルミニウムの純度が低下することがある。尚、凝固が完結した後（混合液の濁りがなくなった後）は、pHを5.0より低くしてもよい。また、凝固促進剤としては、電解質溶液等が挙げられる。

上記電解質溶液としては、（1）塩化ナトリウム、塩化カリウム、（2）カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム等の多価金属の塩、例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム等の水溶液、及び／又は、（3）必要に応じ塩酸、硝酸、硫酸等を添加するものである。これらのうち、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の多価金属の塩が好ましく、特に塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム等が好ましい。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。この際に、微細の水酸化アルミニウムを高分子凝集剤（アニオン系、ノニオン系及びカチオン系のうち、特にアニオン系、ノニオン系）等を用いて凝固させることもできる。

次いで、凝固物であるジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を取り出す工程に移る。

ジエン系ゴム及び水酸化アルミニウムを共凝固させた後、通常、ろ別し、更に凝固物を水洗する等により、乳化剤、電解質等を除去し、次いで、熱風乾燥、真空乾燥等により水分を除去して乾燥を行う。以上より、ジエン系ゴム中に水酸化アルミニウムが均一に分散した複合体が得られる。

また、混合物から水系媒体を除去する方法としては、混合液をキャスト乾燥させた後、真空乾燥する方法、ドラムドライヤーによる乾燥方法等も挙げられる。

本発明によって製造されたジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体に含有される水酸化アルミニウムの含有量は、ゴム成分100質量部に対し、好ましくは

5～200質量部、より好ましくは7～150質量部である。水酸化アルミニウム以外の無機化合物は、通常、上記アルミニウム含有懸濁液のpH調整に用いた陰イオンとアルミニウムイオンとからなる塩であり、例えば、硫酸アルミニウムである。

5 また、上記ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の粒径は、通常、10 μ m～50mmであり、好ましくは、50 μ m～20mmである。

 また、本発明によって製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体を構成する水酸化アルミニウムの数平均粒子径は、500nm以下とすることができ、好ましくは1～300nm、より好ましくは5～100nm、更に好ましくは5～50nmとすることができる。

10 本発明の第1及び第2のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法によって製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体を、添加剤等とともに用いてゴム組成物を調製することができる。添加剤としては、加硫剤を含む架橋剤、補強用充填剤、他の充填剤、カップリング剤、加硫促進剤、脂肪酸類等が配合される。更に、必要に応じて、他のゴム成分、他のジエン系ゴム・無機化合物複合体を配合することができる。

 上記架橋剤には、硫黄、含硫黄化合物等の加硫剤、又は過酸化物等の非硫黄系架橋剤が含まれ、前者の加硫剤、そのうち特に硫黄が好ましい。この加硫剤の配合量は、ゴム成分の全量を100質量部とした場合、通常、0.5～10質量部であり、特に好ましくは1～6質量部である。

20 上記補強用充填剤としては、カーボンブラック、シリカ等が挙げられる。

 カーボンブラックとしては、製造方法によりチャンネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等があるが、いずれのものも使用することができる。また、このカーボンブラックは窒素吸着比表面積（ASTM D3037-88に準拠して測定したBET値）が70m²/g以上であり、且つジブチルフタレート吸油量（JIS K6221-1982（A法）に準拠して測定したDBP値）が90ミリリットル/100g以上のものが好適である。

25 上記BET値が70m²/g未満では十分な耐摩耗性が発現しにくく、BET値が大きすぎるとタイヤとした場合に低燃費性が悪化する原因となる。耐摩耗性及

び低燃費性を考慮すると、このBET値のより好ましい範囲は、 $90 \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

また、上記DBP値が $90 \text{ ミリリットル}/100 \text{ g}$ 未満では十分な耐摩耗性が得られにくく、DBP値が大きすぎるとゴム製品の破断時の伸びが悪化する原因となる。耐摩耗性及び低燃費性を考慮すると、このDBP値のより好ましい範囲は、 $100 \sim 180 \text{ ミリリットル}/100 \text{ g}$ である。

シリカとしては、従来からゴム補強用として使用されているもの、例えば、乾式法シリカ、湿式法シリカ（含水ケイ酸）等を用いることができるが、湿式法シリカが好適である。このシリカは、耐摩耗性、低燃費性等を考慮すると、窒素吸着比表面積（BET値）が $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあるものが好適である。尚、このBET値は、 300°C で1時間乾燥後、ASTM D4820-93に準拠して測定した値である。

上記補強用充填剤としては、カーボンブラックのみを用いてもよいし、シリカのみを用いてもよい。更には、カーボンブラックとシリカを併用してもよい。また、上記補強用充填剤の配合量は、耐摩耗性、ウェット性能及び低燃費性のバランス等の面から、ゴム成分の全量を 100 質量部 とした場合、好ましくは $5 \sim 100 \text{ 質量部}$ 、より好ましくは $30 \sim 85 \text{ 質量部}$ である。

上記他の充填剤としては、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記カップリング剤としては特に限定されないが、シランカップリング剤が好ましい。シランカップリング剤としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）-エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプ

トプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス-（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、ビス-（3-（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルジメチルチオカルバミルテトラスルフィド、 γ -トリメトキシシリルプロピルベンゾチアジルテトラスルフィド等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのカップリング剤を配合すると、耐摩耗性あるいは $\tan \delta$ がより向上する。

上記カップリング剤の配合量は、ゴム組成物に含有される無機化合物の全量を、又は補強用充填剤等の無機充填剤が追加して配合される場合にはこれとの合計量を100質量部とした場合に、好ましくは20質量部以下、特に好ましくは15質量部以下（通常、1質量部以上）である。

上記加硫促進剤としては、アルデヒドアンモニア系、グアニジン系、チオウレア系、チアゾール系、ジチオカルバミン酸系の各化合物等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、上記加硫促進剤の配合量は、ゴム成分の全量を100質量部とした場合、好ましくは0.5～15質量部、特に好ましくは1～10質量部である。

上記脂肪酸類としては、脂肪酸、そのエステル化合物等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

脂肪酸としては高級脂肪酸が好ましく、通常、炭素数が10以上（好ましくは12以上、通常20以下）のモノカルボン酸であり、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよいが、耐候性の点で飽和脂肪酸が好ましい。この脂肪酸としては、パルミチン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。

また、脂肪酸のエステル化合物としては、上記高級脂肪酸のアルコール化合物とのエステルが好ましい。このアルコール化合物の炭素数は、1～10程度のものが好ましい。また、低級脂肪酸（炭素数が1～10程度）の高級アルコール（炭素数が10以上程度、20以下程度）のエステルを用いることもできる。

上記「他のゴム成分」とは、複合体でない他のゴムを意味し、公知の方法で得られるスチレン・ブタジエン共重合ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブ

タジエン・イソプレン共重合ゴム、ブタジエン・スチレン・イソプレン共重合ゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合ゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、天然ゴム、クロロプレンゴム等を使用することができる。上記ゴム成分は、極性基を有するものであってもよい。これらのゴム成分は、ゴム用伸展油によって油展ゴムとなったものであってもよい。

上記添加剤に加え、ゴム用伸展油、亜鉛華、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤等を適量配合することもできる。

本発明によって製造されたジエン系ゴム・無機化合物複合体を用い、以下の要領でゴム製品を製造することができる。即ち、先ず、上記複合体、必要に応じて他のゴム成分、シリカ、カーボンブラック、カーボン-シリカデュアル・フェイズフィラー等の補強剤、ゴム用伸展油、その他の配合剤等をバンバリーミキサ等の混練機を使用して70～180℃の温度で混練する。その後、混練物を冷却し、硫黄等の加硫剤、加硫促進剤等を、バンバリーミキサあるいはミキシングロール等を用いて配合してゴム組成物とした後、所定の形状に成形する。次いで、140～180℃の温度で加硫し、所要の加硫ゴム、即ち、ゴム製品を得る。

上記ゴム組成物は良好な加工性を有し、得られる加硫ゴムは、優れた引張強度、耐摩耗性、耐ウェットスキッド性、反発弾性等を有しており、特に、タイヤトレッドとして好適である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例及び比較例において、部及び％は特に断らない限り質量基準である。

1. ジエン系ゴム（油展ジエン系ゴム及び非油展ジエン系ゴム）の調製

1-1. 油展ジエン系ゴム

窒素置換した重合容器に、水200部、ロジン酸石鹼4.5部、ブタジエン及び表1に示す他の単量体の所定量（単量体の合計量は100部）並びにtert-ブートキシメルカプタン0.3部を仕込んだ。その後、重合容器の温度を5℃に設定し、重合開始剤としてのp-メンタンハイドロパーオキサイド0.1部、エ

チレンジアミン4酢酸ナトリウム0.07部、硫酸第1鉄7水和物0.05部及びソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.15部を添加して重合を開始した。重合転化率が60%に達した時点でジエチルヒドロキシアミンを添加して重合を停止した。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を回収して、固形分濃度21%程度のジエン系ゴムを含有する水系分散液を得た。

その後、表1に示す単量体を用いて得られたジエン系ゴムの水系分散液については、含有されるジエン系ゴムの固形分100部に対して37.5部のアロマオイル（富士興産社製、商品名「フッコール・アロマックス#3」）を配合して乳化物とし、これを、硫酸及び塩化ナトリウムにより凝固させてクラムを得た。次いで、このクラムを水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展ジエン系ゴム（表1のa～j）を得た。

上記のようにして得られた油展ジエン系ゴムを構成する単量体単位の含有量及びムーニー粘度を、以下に示す方法により測定し、その結果を表1に併記した。

（a）結合スチレン量（質量%）；赤外吸収スペクトル法により検量線を作成して求めた。

（b）カルボキシル基を有する単量体結合量（質量%）；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、ゴムをクロロホルムに溶解し、中和滴定により求めた。

（c）アミノ基及びニトリル基を有する単量体結合量（質量%）；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールにより再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、元素分析を行い、窒素含有量から算出した。

（d）ヒドロキシル基を有する単量体結合量（質量%）；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、270 MHz ^1H -NMRで測定した。

（e）ブチルアクリレート結合量（質量%）；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、270 MHz ^{13}C -NMRで測定した。

（f）アルコキシシリル基を有する単量体結合量（質量%）；ゴムをトルエンに溶解し、メタノールで再沈殿させる操作を2回行って精製し、真空乾燥した後、

270MHz ^1H -NMRで測定した。

(g) ムーニー粘度 $[\text{ML}_{1+4} (100^\circ\text{C})]$; JIS K6300-1994に準拠し、測定温度100℃、予熱1分、測定4分の条件で測定した。

表1

油展ジエン系ゴム	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
ブタジエン	58	57.5	57	57	66	57	57	51	56	57.5
スチレン	42	42	42	42	26	42	42	42	42	42
アクリロニトリル					8					
2-ヒドロキシエチルメタクリレート		0.5								
ジエチルアミノエチルメタクリレート			1							
4-ビニルピリジン				1						
メタクリル酸						1				
イタコン酸							1			
ブチルアクリレート								7		
メタクリルアミド									2	
γ -メタクリロキシプロピルメタクリレート										0.5
スチレン	35	35	35	35	20	35	35	35	35	35
アクリロニトリル					10					
2-ヒドロキシエチルメタクリレート		0.3								
ジエチルアミノエチルメタクリレート			0.7							
4-ビニルピリジン				0.6						
メタクリル酸						0.8				
イタコン酸							0.6			
ブチルアクリレート								4		
メタクリルアミド									0.9	
γ -メタクリロキシプロピルメタクリレート										0.4
伸展油 (質量部)	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
油展ジエン系ゴムのムーニー粘度	50	48	51	52	52	49	48	53	51	52

(質量部)

(質量部)

1-2. 非油展ジエン系ゴム

窒素置換した重合容器に、水200部、ロジン酸石鹼4.5部、ブタジエン及び表2に示す他の単量体の所定量（単量体の合計量は100部）並びにtert-ブートキシメルカプタン0.3部（スチレン使用の場合）又は0.7部（スチレン不使用の場合）を仕込んだ。その後、重合容器の温度を5℃に設定し、重合開始剤としてのp-メンタンハイドロパーオキサイド0.1部、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.07部、硫酸第1鉄7水和物0.05部及びソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.15部を添加して重合を開始した。重合転化率が60%に達した時点でジエチルヒドロキシルアミンを添加して重合を停止した。次いで、スチームストリッピングにより未反応単量体を回収して、固形分濃度21%のジエン系ゴムを含有する水系分散液を得た。

その後、この水系分散液を、硫酸及び塩化ナトリウムにより凝固させてクラムを得た。次いで、このクラムを水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、ジエン系ゴム（表2のk～t）を得た。そして、上記油展ジエン系ゴムと同様にして、ジエン系ゴムの単量体単位量及びムーニー粘度を測定し、その結果を表2に併記した。

表2

非油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o	p	q	r	s	t
(質量%) 成分		72	71.5	71	76	71	100	92	99.5	99	99
ブタジエン											
スチレン		28	28	28	16	28					
アクリロニトリル					8			8			
2-ヒドロキシエチルメタクリレート			0.5						0.5		
ジエチルアミノエチルメタクリレート				1						1	
イタコン酸						1					1
(質量%) 成分		23.5	23.5	23.5	13	23.5					
スチレン					10			10			
アクリロニトリル											
2-ヒドロキシエチルメタクリレート			0.3						0.3		
ジエチルアミノエチルメタクリレート				0.7						0.7	
イタコン酸						0.6					0.6
非油展ジエン系ゴムのムーニー粘度		50	47	51	48	52	48	50	50	52	49

2. ジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造 (I)

上記で得られた油展ジエン系ゴムと、非油展ジエン系ゴムと、天然ゴムラテックス「NR」(フェルダールラバー社製、商品名「HA」、固形分62%)と、をそれぞれゴム成分の合計量を100部となるように用い、表3に示す5種類の複合体構成(i)~(v)とするために、ゴム成分と、含有される各無機化合物との含有割合が表3に示す値になるように、ジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造を行った。例えば、表3の(i)の場合、ジエン系ゴム100部を含む油展ジエン系ゴム137.5部に対し、無機化合物30部を含有する複合体が製造されるように適宜調整した。

尚、無機化合物としては、以下に示すものを用いた。

(1) 水酸化アルミニウム(ギブサイト); 昭和電工社製、商品名「ハイジライトH-43M」、平均粒子径0.6 μm 、

(2) アルミナー水和物(ペーマイト); コンデアジャパン社製、商品名「PURAL200」、平均粒子径0.14 μm 、

(3) γ -アルミナ; Baikowski社製、商品名「Baikalox CR125」、平均粒子径0.3 μm 、

(4) 焼成クレー; J. M. HUBER社製、商品名「ポリフィル40」、平均粒子径1.2 μm 、

(5) カオリン; J. M. HUBER社製、商品名「ポリフィルDL」、平均粒子径1.0 μm 、

(6) 水酸化マグネシウム; 協和化学工業社製、商品名「キスマ5A」、平均粒子径0.8 μm 、

(7) 酸化チタン(アナターゼ); 石原産業社製、商品名「タイペークA-100」、平均粒子径0.15 μm 。

表3

		複 合 体 構 成				
		(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)
分 成 部 (質量部)	油展ジエン系ゴム a~j	137.5*				
	油展ジエン系ゴム a, b, c, e, g				137.5*	
	非油展ジエン系ゴム k~o		100	100		
	非油展ジエン系ゴム p~t					70
	NR					30
無機化合物(質量部)		30	20	50	30	20

*内ジエン系ゴム100質量部

2-1. ホモミキサーによる方法

実施例 1

表3に示した複合体構成(i)とするために、上記で得られた油展ジエン系ゴム137.5部(うち、ジエン系ゴム100部)を含む乳化物539部と、無機化合物として上記水酸化アルミニウム(ギブサイト)30部を水200部にホモミキサーを用いて分散させた分散液と、ロジン酸カリウム2部とを、25℃で攪拌混合した。

その後、得られた混合物に硫酸を加えて、混合分散液をpH4~5に調整しながら、塩化ナトリウムにより凝固させクラムを形成させた。このクラムの大きさは、8mm以上であり、通常の乳化重合により製造されるスチレン・ブタジエンゴムからなるクラムの大きさと同等であった。

次いで、得られたクラムを水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を得た(表5参照)。得られた複合体を、電気炉を用い、640℃で8時間加熱し灰化させ、灰分から算出される無機化合物の含有量は、ジエン系ゴム100部に対して無機化合物換算で30部であった。

尚、表5における「凝固クラム粒径」は、数平均粒子径が5mm以上である場合、「○」で示した。以下も同様である。

実施例 2~40

表3に示した複合体構成(i)とするために、油展ジエン系ゴム及び無機化合物の種類を変え、上記実施例1と同様にして、油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を製造した。得られたクラムの大きさは、いずれも5mm以上であった。

5 実施例136～155

表3に示した複合体構成(iv)とするために、油展ジエン系ゴム及び無機化合物の種類を変え、上記実施例1と同様にして、油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を製造した。得られたクラムの大きさは、いずれも5mm以上であった。

10 表3に示した複合体構成(i)において、水酸化アルミニウムを用いた実施例1～10を表5に、アルミナー水和物を用いた実施例11～15を表6に、 γ -アルミナを用いた実施例16～20を表7に、焼成クレーを用いた実施例21～25を表8に、カオリンを用いた実施例26～30を表9に、水酸化マグネシウムを用いた実施例31～35を表10に、酸化チタンを用いた実施例36～40を表11にそれぞれ示した。

15 また、表3に示した複合体構成(iv)において、水酸化アルミニウムを用いた実施例136～140を表24に、アルミナー水和物を用いた実施例141～145を表25に、 γ -アルミナを用いた実施例146～150を表26に、焼成クレーを用いた実施例151～155を表27にそれぞれ示した。

20 比較例1

上記実施例1において、ロジン酸カリウムを未添加とした以外は同様にして油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を製造し、光散乱式粒径分布測定装置(堀場製作所社製)によりクラムの大きさを測定したところ、700 μ mであった。

25 実施例71～105、実施例116～125及び実施例166～175

表3に示した複合体構成(ii)又は(iii)とするために、上記で得られた非油展ジエン系ゴム100部を含む水系分散液476部と、上記各無機化合物20部又は50部を水200部にホモミキサーを用いて分散させた分散液と、ロジン酸カリウム3部とを、25℃で攪拌混合した。

その後、得られた混合物に硫酸を加えて、混合分散液を pH 4～5 に調整しながら、塩化ナトリウムにより凝固させクラムを形成させた。このクラムの平均粒子径は、5 mm 以上であり、通常の乳化重合により製造されるスチレン・ブタジエンゴムからなるクラムの大きさと同等であった。以下の操作は、上記実施例と同様に行い、非油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を得た。得られた複合体を、電気炉を用い、640℃で8時間加熱し灰化させ、灰分から算出される無機化合物の含有量は、いずれもジエン系ゴム100部に対して無機化合物換算で20部又は50部であった。

表3に示した複合体構成(i i)において、水酸化アルミニウムを用いた実施例71～75を表13に、アルミナー水和物を用いた実施例76～80を表14に、 γ -アルミナを用いた実施例81～85を表15に、焼成クレイを用いた実施例86～90を表16に、カオリンを用いた実施例91～95を表17に、水酸化マグネシウムを用いた実施例96～100を表18に、酸化チタンを用いた実施例101～105を表19にそれぞれ示した。

表3に示した複合体構成(i i i)において、水酸化アルミニウムを用いた実施例116～120を表21に、アルミナー水和物を用いた実施例121～125を表22にそれぞれ示した。

また、表3に示した複合体構成(v)において、水酸化アルミニウムを用いた実施例166～170を表29に、アルミナー水和物を用いた実施例171～175を表30にそれぞれ示した。

2-2. in-situ (I) による方法

実施例41

表3に示した複合体構成(i)とするために、2.4%のアルミン酸ナトリウム水溶液(Al_2O_3 換算では0.9%)2570部に10%の硫酸380部を添加し、pH 7に調整して水酸化アルミニウムを主成分とするアルミニウム含有スラリー溶液を得た。その後、ロジン酸カリウム3部を添加し、25℃で十分に攪拌した。次いで、この混合液と、ジエン系ゴム100部及びアロマオイル37.5部を含有する固形分濃度21%の乳化物と、を攪拌しながら混合し、クラムス

ラリーを生成させた。このクラムの大きさは、10 mmであった。

得られたクラムを水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を得た。得られた複合体の灰分から算出される無機化合物の導入量は、水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$) 換算において30部であった。

5

実施例42～50、実施例106～110、実施例126～130、実施例156～160及び実施例176～180

10

表3に示した5種類の複合体構成(i)～(v)とするために、油展ジエン系ゴム乳化液又は非油展ジエン系ゴムの水系分散液(それぞれジエン系ゴム100部を含むもの)を用い、上記実施例41と同様にして油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体又は非油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を得た。

15

表3に示した複合体構成(i)の実施例41～50を表12に、複合体構成(ii)の実施例106～110を表20に、複合体構成(iii)の実施例126～130を表23に、複合体構成(iv)の実施例156～160を表28に、複合体構成(v)の実施例176～180を表31にそれぞれ示した。

比較例2

20

ロジン酸カリウムを未添加とした以外は、上記実施例41と同様にして油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を製造した。上記粒径分布測定装置によりクラムの大きさを測定したところ、 $320\mu m$ であった。

2-3. in-situ (II) による方法

実施例51

25

表3に示した複合体構成(i)とするために、2.4%のアルミン酸ナトリウム水溶液(Al_2O_3 換算では0.9%)2570部に10%の硫酸380部を添加し、pH7に調整して水酸化アルミニウムを主成分とするアルミニウム含有スラリー溶液を得た。その後、ジエン系ゴム100部及びアロマオイル37.5部を含有する固形分濃度21%の乳化物の所定量の30%を、25℃で攪拌しながら、上記アルミニウム含有スラリー溶液と混合し、ジエン系ゴム・無機化合物複

合体スラリーを生成させた。次いで、ロジン酸カリウム 3 部、及び、先の残りの 70 % を添加、更に混合してクラムを生成させた。このクラムの大きさは 9 mm であった。得られたクラムを上記実施例と同様に処理し、油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を得た（表 1 2 参照）。

5

実施例 5 2 ～ 6 0

表 1 に示す油展ジエン系 b ～ j を含有する乳化液（ジエン系ゴム 1 0 0 部を含むもの）を用い、上記実施例 5 1 と同様にして油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を得た（表 1 2 参照）。

10

比較例 3

ロジン酸カリウムを未添加とした以外は、上記実施例 5 1 と同様にして油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を製造した。上記粒径分布測定装置によりクラムの大きさを測定したところ、280 μ m であった。

15

2-4. in-situ (III) による方法

実施例 6 1

表 3 に示した複合体構成 (i) とするために、3.4 % の硫酸アルミニウム水溶液 (Al_2O_3 換算では 0.9 %) 2660 部に水酸化ナトリウム 95 部を添加して pH 14 に調整した水溶液に、10 % 硫酸 500 部を添加し、pH 7 に調整して水酸化アルミニウムを主成分とするアルミニウム含有スラリー溶液を得た。その後、ロジン酸カリウム 3 部を添加し、25℃ で十分に攪拌した。次いで、この混合液と、ジエン系ゴム 100 部及びアロマオイル 37.5 部を含有する固形分濃度 21 % の乳化物と、を攪拌しながら混合し、クラムスラリーを生成させた。このクラムの大きさは、8 mm であった。得られたクラムを上記実施例と同様に処理し、油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を得た（表 1 2 参照）。

20

25

実施例 6 2 ～ 7 0、実施例 1 1 1 ～ 1 1 5、実施例 1 3 1 ～ 1 3 5、実施例 1 6 1 ～ 1 6 5 及び実施例 1 8 1 ～ 1 8 5

表3に示した5種類の複合体構成(i)～(v)とするために、油展ジエン系ゴム乳化液又は非油展ジエン系ゴムの水系分散液(それぞれジエン系ゴム100部を含むもの)を用い、上記実施例61と同様にして油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体又は非油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を得た。

5 表3に示した複合体構成(i)の実施例61～70を表12に、複合体構成(i i)の実施例111～115を表20に、複合体構成(i i i)の実施例131～135を表23に、複合体構成(i v)の実施例161～165を表28に、複合体構成(v)の実施例181～185を表31にそれぞれ示した。

10 比較例4

ロジン酸カリウムを未添加とした以外は、上記実施例61と同様にして油展ジエン系ゴム・無機化合物複合体を製造した。上記粒径分布測定装置によりクラムの大きさを測定したところ、250 μ mであった。

15 3. ゴム組成物の調製

上記実施例1～185において製造された複合体と、以下に示す配合剤とを用い、表4の配合処方A～E、及び以下に説明する2段階の混練工程に従ってゴム組成物を得た。尚、表4における「無機化合物」は、複合体に含有される各種無機化合物を意味する。

20 (1)「N339」；東海カーボン社製カーボンプラック、商品名「シーストKH」、

(2)「シリカ」；日本シリカ工業社製シリカ、商品名「ニプシルAQ」、

(3)「アロマオイル」；富士興産社製、商品名「フッコール、アロマックス#3」、

25 (4)「ステアリン酸」；花王社製、商品名「ルナックS-30」、

(5)「6C」；N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業社製老化防止剤、商品名「ノクラック6C」、

(6)「Si69」；ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルファン、

デグサ社製シランカップリング剤、商品名「Si 69」、

(7) 「DPG」；ジフェニルグアニジン、大内新興化学工業社製加硫促進剤、商品名「ノクセラーD」、

(8) 「DM」；ジベンゾチアジルスルフィド、大内新興化学工業社製加硫促進剤、商品名「ノクセラーDM」、

(9) 「NS」；N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾイルスルフェンアミド、大内新興化学工業社製加硫促進剤、商品名「ノクセラーNS-F」。

(第1段階の混練方法)

表4に示す配合処方により、1段目の配合剤を混練装置（東洋精機社製、商品名「ラボプラスミル」）により、最高温度160℃で混練した。

(第2段階の混練方法)

上記で得られた混練物に、2段目の配合剤を添加し、上記装置により混練した。但し、混練時の最高温度を100℃とした。

また、比較例5～119として、油展ジエン系ゴムa～j又は非油展ジエン系ゴムk～tと、市販の水酸化アルミニウム粉末（昭和電工社製、商品名「ハイジライトH-43M」、平均粒径0.6μm）とを用いて表6の配合処方に従い、ドライブレンドにより調製したゴム組成物を得た。

表4

配 合 処 方		A	B	C	D	E
第1混練工程 (質量部)	油展ジエン系ゴム a~j	137.5				
	油展ジエン系ゴム a, b, c, e, g				137.5	
	非油展ジエン系ゴム k~o		100	100		
	非油展ジエン系ゴム p~t					70
	NR					30
	無機化合物	30	20	50	30	20
	N339	60	40		30	40
	シリカ				30	
	アロマオイル		10	10		10
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	6C	1	1	1	1	1
	Si69				3	1
第2混練工程 (質量部)	ZnO	3	3	3	3	3
	DPG	0.8	0.8	1.2	0.8	0.8
	DM	1	1	1.5	1	1
	NS	1	1	1	1	1
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

4. 性能評価

上記で得られたゴム組成物を160℃で15分間熱処理を行い、加硫物を得た。この加硫物を測定試料として、以下の性能評価を行った。

- 5 (1) T_B ; JIS K6251-1993に準拠し、3号型試験片を用い、測定温度25℃、引張速度500mm/分の条件で引張強度を測定した。単位はMPaである。

(2) 耐摩耗性 ; ランボーン型摩耗試験機を使用し、スリップ率が25%での摩耗量を算出した。測定温度は25℃、摩耗量の逆数を、同系列の比較例を100として指数表示をした。指数が大きいくほど耐摩耗性は良好である。

10

以上の結果を表5～表31に示す。

表4の配合処方Aにおいて、無機化合物として、水酸化アルミニウムを用いた実施例1～10及び実施例41～70を表5及び表12に、アルミナ水和物を用いた実施例11～15を表6に、 γ -アルミナを用いた実施例16～20を表

7に、焼成クレーを用いた実施例21～25を表8に、カオリンを用いた実施例26～30を表9に、水酸化マグネシウムを用いた実施例31～35を表10に、酸化チタンを用いた実施例36～40を表11にそれぞれ示した。

表4の配合処方Bにおいて、無機化合物として、水酸化アルミニウムを用いた実施例71～75及び実施例106～115を表13及び表20に、アルミナ水和物を用いた実施例76～80を表14に、 γ -アルミナを用いた実施例81～85を表15に、焼成クレーを用いた実施例86～90を表16に、カオリンを用いた実施例91～95を表17に、水酸化マグネシウムを用いた実施例96～100を表18に、酸化チタンを用いた実施例101～105を表19にそれぞれ示した。

表4の配合処方Cにおいて、無機化合物として、水酸化アルミニウムを用いた実施例116～120及び実施例126～135を表21及び表23に、アルミナ水和物を用いた実施例121～125を表22にそれぞれ示した。

表4の配合処方Dにおいて、無機化合物として、水酸化アルミニウムを用いた実施例136～140及び実施例156～165を表24及び表28に、アルミナ水和物を用いた実施例141～145を表25に、 γ -アルミナを用いた実施例146～150を表26に、焼成クレーを用いた実施例151～155を表27にそれぞれ示した。

また、表4の配合処方Eにおいて、水酸化アルミニウムを用いた実施例166～170及び実施例176～185を表29及び表31に、アルミナ水和物を用いた実施例171～175を表30にそれぞれ示した。

表5
〔水酸化アルミニウムを用いた複合体構成(i)〕

水分散法	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
油展ジエン系ゴム	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
凝固クラム粒径	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評価	21.5	23.2	23.6	23.1	23.4	23.1	23.8	23.4	22.9	24.4
耐摩耗性	122	130	128	130	138	134	132	129	131	138
ドライブレンド	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
油展ジエン系ゴム	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
評価	20.1	21.7	21.4	21.3	21.6	21.0	21.4	20.9	21.1	22.1
耐摩耗性	100	110	109	108	115	107	109	108	108	113

表6

〔アルミナー水和物を用いた複合体構成(i)〕

水分散法		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
油展ジェン系ゴム		a	b	c	e	g
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	24.7	25.5	25.6	25.1	25.8
	耐摩耗性	112	125	116	120	122
ドライブレンド		比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19
油展ジェン系ゴム		a	b	c	e	g
評価	T _B (MPa)	22.1	23.1	23.0	22.9	23.4
	耐摩耗性	100	109	108	112	107

表7

〔γ-アルミナを用いた複合体構成(i)〕

水分散法		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
油展ジェン系ゴム		a	b	c	e	g
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	22.8	24.3	24.4	24.9	24.1
	耐摩耗性	109	115	113	124	122
ドライブレンド		比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24
油展ジェン系ゴム		a	b	c	e	g
評価	T _B (MPa)	21.2	22.4	22.6	22.1	22.5
	耐摩耗性	100	107	107	110	108

表8

〔焼成クレーを用いた複合体構成(i)〕

水分散法		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
油展ジエン系ゴム		a	b	c	i	j
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	23.5	25.1	24.7	24.9	24.4
	耐摩耗性	111	120	118	122	114
ドライブレンド		比較例25	比較例26	比較例27	比較例28	比較例29
油展ジエン系ゴム		a	b	c	i	j
評価	T _B (MPa)	21.5	22.6	22.3	22.3	22.4
	耐摩耗性	100	107	106	111	108

表9

〔カオリンを用いた複合体構成(i)〕

水分散法		実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	23.4	24.6	24.0	24.4	24.1
	耐摩耗性	113	118	114	117	113
ドライブレンド		比較例30	比較例31	比較例32	比較例33	比較例34
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
評価	T _B (MPa)	21.5	22.6	22.3	22.3	22.3
	耐摩耗性	100	107	106	111	108

表10

〔水酸化マグネシウムを用いた複合体構成(i)〕

水分散法		実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	22.3	23.4	23.3	23.7	23.0
	耐摩耗性	124	140	137	141	135
ドライブレンド		比較例35	比較例36	比較例37	比較例38	比較例39
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
評価	T _B (MPa)	20.9	22.6	22.4	22.2	22.5
	耐摩耗性	100	116	114	120	115

表11

〔酸化チタンを用いた複合体構成(i)〕

水分散法		実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
油展ジエン系ゴム		a	b	c	i	j
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	23.6	24.0	23.9	24.2	24.1
	耐摩耗性	111	125	118	121	125
ドライブレンド		比較例40	比較例41	比較例42	比較例43	比較例44
油展ジエン系ゴム		a	b	c	i	j
評価	T _B (MPa)	22.5	23.4	23.4	23.5	24.1
	耐摩耗性	100	107	108	111	106

表12
〔水酸化アルミニウムを含む複合体構成(i)〕

<i>in-situ</i> (I)	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
油展ゼン系ゴム	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
凝固クラム粒径	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評 価	25.0	26.2	25.3	25.6	25.0	24.3	25.2	24.9	25.0	25.1
耐摩耗性	191	218	211	212	240	210	208	203	205	225
<i>in-situ</i> (II)	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60
油展ゼン系ゴム	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
凝固クラム粒径	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評 価	24.7	24.8	25.0	25.3	25.1	24.0	24.9	24.4	24.7	25.0
耐摩耗性	188	216	210	213	237	208	205	201	203	223
<i>in-situ</i> (III)	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67	実施例68	実施例69	実施例70
油展ゼン系ゴム	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
凝固クラム粒径	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評 価	23.8	26.6	26.1	25.4	25.7	25.0	25.7	24.6	24.5	26.7
耐摩耗性	170	175	185	182	195	176	184	174	176	192

表13

〔水酸化アルミニウムを用いた複合体構成(ii)〕

水分散法		実施例71	実施例72	実施例73	実施例74	実施例75
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	23.2	25.2	25.0	24.3	24.7
	耐摩耗性	114	126	123	135	127
ドライブレンド		比較例45	比較例46	比較例47	比較例48	比較例49
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
評価	T _B (MPa)	22.1	23.8	23.6	23.4	23.3
	耐摩耗性	100	115	113	118	113

表14

〔アルミナー水和物を用いた複合体構成(ii)〕

水分散法		実施例76	実施例77	実施例78	実施例79	実施例80
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	26.2	27.7	27.0	26.7	27.4
	耐摩耗性	109	122	120	126	124
ドライブレンド		比較例50	比較例51	比較例52	比較例53	比較例54
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
評価	T _B (MPa)	24.1	25.2	24.9	25.0	24.9
	耐摩耗性	100	109	110	114	109

表15
〔 γ -アルミナを用いた複合体構成(ii)〕

水分散法		実施例81	実施例82	実施例83	実施例84	実施例85
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	24.8	26.5	25.7	25.7	25.5
	耐摩耗性	107	123	119	126	122
ドライブレンド		比較例55	比較例56	比較例57	比較例58	比較例59
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
評価	T _B (MPa)	23.5	24.7	24.6	24.4	24.5
	耐摩耗性	100	108	107	111	107

表16
〔焼成クレーを用いた複合体構成(ii)〕

水分散法		実施例86	実施例87	実施例88	実施例89	実施例90
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	24.7	26.6	26.3	26.0	26.1
	耐摩耗性	108	125	122	127	123
ドライブレンド		比較例60	比較例61	比較例62	比較例63	比較例64
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
評価	T _B (MPa)	23.9	25.0	24.9	24.9	25.3
	耐摩耗性	100	109	108	113	109

表17

〔カオリンを用いた複合体構成(ii)〕

水分散法		実施例91	実施例92	実施例93	実施例94	実施例95
油展ジェン系ゴム		k	l	m	n	o
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	25.5	26.3	26.1	26.6	25.9
	耐摩耗性	114	126	123	132	123
ドライブレンド		比較例65	比較例66	比較例67	比較例68	比較例69
油展ジェン系ゴム		k	l	m	n	o
評価	T _B (MPa)	23.3	24.2	24.5	24.1	24.4
	耐摩耗性	100	110	109	114	110

表18

〔水酸化マグネシウムを用いた複合体構成(ii)〕

水分散法		実施例96	実施例97	実施例98	実施例99	実施例100
油展ジェン系ゴム		k	l	m	n	o
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	24.4	25.4	24.7	25.1	25.5
	耐摩耗性	118	141	139	146	138
ドライブレンド		比較例70	比較例71	比較例72	比較例73	比較例74
油展ジェン系ゴム		k	l	m	n	o
評価	T _B (MPa)	23.2	24.2	24.2	24.1	23.8
	耐摩耗性	100	120	119	126	118

表19

〔酸化チタンを用いた複合体構成(ii)〕

水分散法		実施例101	実施例102	実施例103	実施例104	実施例105
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	24.7	26.5	26.1	26.3	25.7
	耐摩耗性	109	122	120	126	122
ドライブレンド		比較例75	比較例76	比較例77	比較例78	比較例79
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
評価	T _B (MPa)	24.2	25.3	25.1	25.3	24.9
	耐摩耗性	100	108	107	112	107

表20

〔水酸化アルミニウムを含む複合体構成(ii)〕

<i>in-situ</i> (I)		実施例106	実施例107	実施例108	実施例109	実施例110
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	26.2	27.0	26.9	26.3	26.4
	耐摩耗性	146	173	168	172	169
<i>in-situ</i> (III)		実施例111	実施例112	実施例113	実施例114	実施例115
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	25.3	26.9	26.4	26.3	26.4
	耐摩耗性	145	161	162	169	166

表21

〔水酸化アルミニウムを用いた複合体構成(iii)〕

水分散法		実施例116	実施例117	実施例118	実施例119	実施例120
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	14.2	16.5	16.2	16.3	16.4
	耐摩耗性	173	227	221	255	235
ドライブレンド		比較例80	比較例81	比較例82	比較例83	比較例84
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
評価	T _B (MPa)	9.1	12.0	12.1	11.8	11.7
	耐摩耗性	100	153	149	184	144

表22

〔アルミナー水和物を用いた複合体構成(iii)〕

水分散法		実施例121	実施例122	実施例123	実施例124	実施例125
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	18.7	20.7	21.5	20.2	21.2
	耐摩耗性	150	167	172	183	167
ドライブレンド		比較例85	比較例86	比較例87	比較例88	比較例89
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
評価	T _B (MPa)	11.9	14.1	14.3	13.7	14.0
	耐摩耗性	100	140	139	149	137

表23

〔水酸化アルミニウムを含む複合体構成(iii)〕

<i>in-situ</i> (I)		実施例126	実施例127	実施例128	実施例129	実施例130
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	22.1	23.8	24.1	23.7	23.1
	耐摩耗性	333	408	402	429	406
<i>in-situ</i> (III)		実施例131	実施例132	実施例133	実施例134	実施例135
油展ジエン系ゴム		k	l	m	n	o
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	20.5	22.5	23.4	22.3	23.1
	耐摩耗性	314	398	392	419	379

表24

〔水酸化アルミニウムを用いた複合体構成(iv)〕

水分散法		実施例136	実施例137	実施例138	実施例139	実施例140
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	23.8	24.6	25.3	24.7	24.4
	耐摩耗性	119	130	135	142	126
ドライブレンド		比較例90	比較例91	比較例92	比較例93	比較例94
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
評価	T _B (MPa)	21.7	23.0	22.9	22.5	23.1
	耐摩耗性	100	118	115	124	114

表25

〔アルミナー水和物を用いた複合体構成(iv)〕

水分散法		実施例141	実施例142	実施例143	実施例144	実施例145
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	25.5	26.4	26.2	26.3	26.5
	耐摩耗性	115	133	137	141	113
ドライブレンド		比較例95	比較例96	比較例97	比較例98	比較例99
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
評価	T _B (MPa)	24.1	25.1	25.2	24.9	25.1
	耐摩耗性	100	115	112	120	113

表26

〔γ-アルミナを用いた複合体構成(iv)〕

水分散法		実施例146	実施例147	実施例148	実施例149	実施例150
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	24.8	25.5	26.0	26.4	26.1
	耐摩耗性	111	128	133	139	128
ドライブレンド		比較例100	比較例101	比較例102	比較例103	比較例104
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
評価	T _B (MPa)	22.8	23.9	24.1	23.8	24.0
	耐摩耗性	100	114	110	116	111

表27

〔焼成クレーを用いた複合体構成(iv)〕

水分散法		実施例151	実施例152	実施例153	実施例154	実施例155
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	24.6	25.8	25.7	25.6	26.0
	耐摩耗性	107	129	120	136	135
ドライブレンド		比較例105	比較例106	比較例107	比較例108	比較例109
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
評価	T _B (MPa)	22.7	24.2	24.0	23.8	24.0
	耐摩耗性	100	112	110	116	113

表28

〔水酸化アルミニウムを含む複合体構成(iv)〕

<i>in-situ</i> (I)		実施例156	実施例157	実施例158	実施例159	実施例160
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	25.3	27.0	26.7	26.4	26.4
	耐摩耗性	149	175	176	185	169
<i>in-situ</i> (III)		実施例161	実施例162	実施例163	実施例164	実施例165
油展ジエン系ゴム		a	b	c	e	g
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	25.5	26.3	26.4	26.3	26.5
	耐摩耗性	138	163	162	171	173

表29

〔水酸化アルミニウムを用いた複合体構成(v)〕

水分散法		実施例166	実施例167	実施例168	実施例169	実施例170
油展ジエン系ゴム		p	q	r	s	t
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	14.2	16.5	16.2	16.3	16.4
	耐摩耗性	173	227	221	255	235
ドライブレンド		比較例110	比較例111	比較例112	比較例113	比較例114
油展ジエン系ゴム		p	q	r	s	t
評価	T _B (MPa)	18.6	20.2	19.9	19.7	20.0
	耐摩耗性	100	111	110	114	110

表30

〔アルミナー水和物を用いた複合体構成(v)〕

水分散法		実施例171	実施例172	実施例173	実施例174	実施例175
油展ジエン系ゴム		p	q	r	s	t
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	18.7	20.7	21.5	20.2	21.2
	耐摩耗性	150	167	172	183	167
ドライブレンド		比較例115	比較例116	比較例117	比較例118	比較例119
油展ジエン系ゴム		p	q	r	s	t
評価	T _B (MPa)	20.4	21.5	21.5	21.1	21.4
	耐摩耗性	100	107	108	110	107

表31
〔水酸化アルミニウムを含む複合体構成(v)〕

<i>in-situ</i> (I)		実施例176	実施例177	実施例178	実施例179	実施例180
油展ジエン系ゴム		p	q	r	s	t
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	22.1	23.8	24.1	23.7	23.1
	耐摩耗性	333	408	402	429	406
<i>in-situ</i> (III)		実施例181	実施例182	実施例183	実施例184	実施例185
油展ジエン系ゴム		p	q	r	s	t
凝固クラム粒径		○	○	○	○	○
評価	T _B (MPa)	20.5	22.5	23.4	22.3	23.1
	耐摩耗性	314	398	392	419	379

5. 実施例1～185の効果

5-1. ジエン系ゴム・無機化合物複合体の大きさについて

表5～31より、ホモキサーを用いた製造方法によっても、*in-situ* (I)、(II)及び(III)による方法によっても、各種無機化合物の分散性が高く、平均粒子径が5mm以上のクラムを得ることができた。

5-2. 加硫ゴムの性能評価について

表5～31に示した評価結果をまとめたものを表32～34に示した。これらの表より、対応する比較例と比べて、本実施例の場合は、いずれも、無機化合物の分散性の高い複合体を用いているために、T_B値（引張強度）が高く、耐摩耗性に優れることが分かる。

表32

		水酸化アルミニウム				
		ドライブレンド	水分散法	<i>in-situ</i> (I)	<i>in-situ</i> (II)	<i>in-situ</i> (III)
配合処方; A	T _B (MPa)	20.1	21.5	25.0	24.7	23.8
油展ジエン系ゴム; a	耐摩耗性	100	122	191	188	170
配合処方; B	T _B (MPa)	22.1	23.2	26.2	-	25.3
非油展ジエン系ゴム; k	耐摩耗性	100	114	146	-	145
配合処方; C	T _B (MPa)	9.1	14.2	22.1	-	20.5
非油展ジエン系ゴム; k	耐摩耗性	100	173	333	-	314
配合処方; D	T _B (MPa)	21.7	23.8	25.3	-	25.5
油展ジエン系ゴム; a	耐摩耗性	100	119	149	-	138
配合処方; E	T _B (MPa)	18.6	20.0	22.8	-	22.0
非油展ジエン系ゴム; p	耐摩耗性	100	107	135	-	131

(注) 耐摩耗性について、ドライブレンドのデータをINDEX=100として各配合処方におけるデータを算出した。

表33

	アルミナー水和物	γ-アルミナ		焼成グレー	
		ドライブレンド	水分散法	ドライブレンド	水分散法
配合処方;A	T _B (MPa)	22.1	24.7	21.2	22.8
油展ジエン系ゴム;a	耐摩耗性	100	112	100	109
配合処方;B	T _B (MPa)	24.1	26.2	23.5	24.8
非油展ジエン系ゴム;k	耐摩耗性	100	109	100	107
配合処方;C	T _B (MPa)	11.9	18.7	-	-
非油展ジエン系ゴム;k	耐摩耗性	100	150	-	-
配合処方;D	T _B (MPa)	24.1	25.5	22.8	24.8
油展ジエン系ゴム;a	耐摩耗性	100	115	100	111
配合処方;E	T _B (MPa)	20.4	22.3	-	-
非油展ジエン系ゴム;p	耐摩耗性	100	108	-	-

(注)耐摩耗性について、ドライブレンドのデータをINDEX=100として各配合処方におけるデータを算出した。

表34

	カオリン		水酸化マグネシウム		酸化チタン	
	ドライブレント	水分散法	ドライブレント	水分散法	ドライブレント	水分散法
配合処方; A	21.4	23.4	20.9	22.3	22.5	23.6
油展ジエン系ゴム; a	100	113	100	124	100	111
配合処方; B	23.3	25.5	23.2	24.4	24.2	24.7
非油展ジエン系ゴム; k	100	114	100	118	100	109

(注) 耐摩耗性について、ドライブレントのデータをINDEX=100として各配合処方におけるデータを算出した。

6. ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造 (I I)

上記で得られた油展ジエン系ゴム a 又は e (表 1) と、非油展ジエン系ゴム k (表 2) と、をそれぞれゴム成分の含有量が 100 部となるように水系分散液として用い、表 35 に示す 2 種類の複合体構成 (v i) 及び (v i i) で、ゴム成分と生成する水酸化アルミニウムとの含有割合が表 35 に示す値になるように、
5 ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体の製造を行った。例えば、表 35 の (v i) の場合、ジエン系ゴム 100 部を含む油展ジエン系ゴム 137.5 部に対し、水酸化アルミニウム 30 部を含有する複合体が製造されるように適宜調整した。

表 35

		複合体構成	
		(vi)	(vii)
ゴム成分 (質量部)	油展ジエン系ゴム a, e	137.5*	
	非油展ジエン系ゴム k		100
水酸化アルミニウム(質量部)		30	20

*内ジエン系ゴム100質量部

6-1. in-situ (IV) による方法

実施例 186

表 35 に示した複合体構成 (v i) とするために、2.4% のアルミン酸ナトリウム水溶液 (Al_2O_3 換算では 0.9%) 2570 部に、10% の硫酸 380 部を添加し、pH 7 に調整して水酸化アルミニウムを主成分とするアルミニウム含有懸濁液を得た。その後、このアルミニウム含有懸濁液に、油展ジエン系ゴム a の乳化分散液 (ジエン系ゴム 100 部及びアロマオイル 37.5 部を含有する) 538.5 部を添加し、攪拌機を用いて混合し、クラムを生成させた。このときの混合液の pH は 7.5 であった。次いで、10% の硫酸を添加して混合液の pH を 7 とし、凝固を完結させた。このとき pH 調整に要した時間は約 3 分であ
15 った。得られたクラム含有溶液の上澄みは透明であり、凝固物は全て沈降し、ジエン系ゴムと水酸化アルミニウムが共凝固していることが確認できた。

得られた凝固物をろ別、更に水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た。得られた複合体を灰化させ、灰分から算

出される無機化合物の含有量とX線マイクロアナライザー（XMA）の測定結果から、水酸化アルミニウム／硫酸アルミニウム＝30／10（p h r）であった（表36参照）。

5 実施例187

表35に示した複合体構成（v i）とするために、上記油展ジエン系ゴムaに代えて、油展ジエン系ゴムeを用いた以外は、上記実施例186と同様にして、油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た（表36参照）。

10 実施例188

表35に示した複合体構成（v i i）とするために、上記油展ジエン系ゴムaに代えて、非油展ジエン系ゴムkを用いた以外は、上記実施例186と同様にして、非油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た（表36参照）。

15 実施例189

アルミニウム含有懸濁液のpHを5.5とした以外は、上記実施例186と同様にして、複合体構成（v i）の油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た（表36参照）。

20 実施例190

上記油展ジエン系ゴムaに代えて、油展ジエン系ゴムeとした以外は、上記実施例189と同様にして、複合体構成（v i）の油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た（表36参照）。

表36

<i>in-situ</i> (IV), pH7		実施例186	実施例187	実施例188
ジエン系ゴム		a	e	k
水酸化アルミニウム(phr)		30	30	20
硫酸アルミニウム(phr)		10	10	6
歩留まり(%)		75	75	77
評価	T _B (MPa)	24.8	24.6	25.1
	耐摩耗性	188	207	150
<i>in-situ</i> (IV), pH5.5		実施例189	実施例190	
ジエン系ゴム		a	e	
水酸化アルミニウム(phr)		30	30	
硫酸アルミニウム(phr)		15	15	
歩留まり(%)		67	67	
評価	T _B (MPa)	24.2	24.1	
	耐摩耗性	169	183	
<i>in-situ</i> (IV), pH4		比較例121	比較例122	比較例123
ジエン系ゴム		a	e	k
水酸化アルミニウム(phr)		30	30	20
硫酸アルミニウム(phr)		20	21	13
歩留まり(%)		60	59	61
評価	T _B (MPa)	21.1	21.3	20
	耐摩耗性	146	156	122

比較例120

2. 4%のアルミン酸ナトリウム水溶液 (Al_2O_3 換算では0.9%、pHは約13) 2570部に、油展ジエン系ゴムaの乳化分散液(ジエン系ゴム100部及びアロマオイル37.5部を含有する) 538.5部を添加し、攪拌機を用いて混合した。このときの混合液のpHは12~13であった。その後、10%の硫酸を添加して、pH4に調整し、凝固を完結させた。このときpH調整に要した時間は約5分であった。得られたものは、浮遊物(ジエン系ゴム)が多量に存在し、一方、凝固物は不均一なものであった。

比較例121

10%の硫酸の添加時間を20分にした以外は、上記比較例120と同様にし

て凝固した。この場合、ジエン系ゴムの浮遊物がわずかに見られるものの、凝固物の大半は沈降していた。また、上記実施例 186 と同様にして、水酸化アルミニウム／硫酸アルミニウム＝30／20（p h r）を得た（表 36 参照）。

5 比較例 122 及び比較例 123

上記油展ジエン系ゴム a に代えて、油展ジエン系ゴム e 又は非油展ジエン系ゴム k とした以外は、上記比較例 121 と同様にして、油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体又は非油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た（表 36 参照）。

10

6-2. i n - s i t u (V) による方法

実施例 191

15

表 35 に示した複合体構成 (v i) とするために、2.4% のアルミン酸ナトリウム水溶液 (Al_2O_3 換算では 0.9%) 2570 部に、10% の硫酸 380 部を添加し、pH 7 に調整して水酸化アルミニウムを主成分とするアルミニウム含有懸濁液を得た。その後、油展ジエン系ゴム a の乳化分散液（ジエン系ゴム 100 部及びアロマオイル 37.5 部を含有する）538.5 部を所定量としたときのその 30% に相当する量（21% のジエン系ゴム 143 部及びアロマオイル 11.3 部）の乳化分散液を攪拌しながら、上記アルミニウム含有懸濁液を添加して混合し、クラムを生成させた。次いで、先の残りの 70% に相当する量の乳化分散液を添加、混合して更にクラムを得た。このときの混合液の pH は 7.7 であった。その後、10% の硫酸を添加して混合液の pH を 7 とし、凝固を完結させた。このとき pH 調整に要した時間は約 3 分であった。得られたクラム含有溶液の上澄みは透明であり、凝固物は全て沈降し、ジエン系ゴムと水酸化アルミニウムが共凝固していることが確認できた。

20

25

得られた凝固物をろ別、更に水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た。上記実施例 186 と同様にして、水酸化アルミニウム／硫酸アルミニウム＝30／10（p h r）を得た（表 37 参照）。

。

比較例 1 2 4

2. 4%のアルミン酸ナトリウム水溶液 (Al_2O_3 換算では0.9%) 2570部に、油展ジエン系ゴムaの乳化分散液 (ジエン系ゴム100部及びアロマオイル37.5部を含有する) 538.5部を所定量としたときのその30%に相当する量 (ジエン系ゴム30部及びアロマオイル11.3部を含有) の乳化分散液を添加して混合し、クラムを生成させた。その後、先の残りの70%に相当する量の乳化分散液を添加、混合して更にクラムを生成させた。このときの混合液のpHは12であった。次いで、10%の硫酸を添加してpHを4とし、凝固を完結させた。このときpH調整に要した時間は約5分であった。得られたものは、浮遊物 (ジエン系ゴム) が多量に存在し、一方、凝固物は不均一なものであった。

比較例 1 2 5

10%の硫酸の添加時間を20分にした以外は、上記比較例124と同様にして凝固した。この場合、ジエン系ゴムの浮遊物がわずかに見られるものの、凝固物の大半は沈降していた。上記と同様にして水酸化アルミニウム/硫酸アルミニウム=30/21 (phr) を得た (表37参照)。

表37

<i>in-situ</i> (V), pH7		実施例191
油展ジエン系ゴム		a
水酸化アルミニウム(phr)		30
硫酸アルミニウム(phr)		10
歩留まり (%)		75
評価	T _B (MPa)	24.5
	耐摩耗性	187
<i>in-situ</i> (V), pH4		比較例125
油展ジエン系ゴム		a
水酸化アルミニウム(phr)		30
硫酸アルミニウム(phr)		21
歩留まり (%)		59
評価	T _B (MPa)	22.4
	耐摩耗性	144

6-3. *in-situ* (VI) による方法

実施例 192

表 35 に示した複合体構成 (vi) とするために、3.0% の硫酸アルミニウム水溶液 (Al_2O_3 換算 = 0.9%) 2660 部に水酸化ナトリウム 95 部を添加して pH 14 に調整した水溶液に、10% の硫酸 500 部を添加し、pH 7 に調整して水酸化アルミニウムを主成分とするアルミニウム含有懸濁液を得た。その後、このアルミニウム含有懸濁液に、油展ジエン系ゴム a の乳化分散液 (ジエン系ゴム 100 部及びアロマオイル 37.5 部を含有する) 538.5 部を添加し、攪拌機を用いて混合し、クラムを生成させた。このときの混合液の pH は 7.7 であった。次いで、10% の硫酸を添加して混合液の pH を 7 とし、凝固を完結させた。このとき pH 調整に要した時間は約 3 分であった。得られたクラム含有溶液の上澄みは透明であり、凝固物は全て沈降し、ジエン系ゴムと水酸化アルミニウムが共凝固していることが確認できた。

得られた凝固物をろ別、更に水洗後、熱風乾燥機で乾燥させ、油展ジエン系ゴム・水酸化アルミニウム複合体を得た。上記実施例 186 と同様にして水酸化アルミニウム/硫酸アルミニウム = 30/13 (phr) を得た (表 38 参照)。

比較例 126

3.0% の硫酸アルミニウム水溶液 (Al_2O_3 換算 = 0.9%) 2660 部に水酸化ナトリウム 95 部を添加して pH 14 に調整した水溶液に、油展ジエン系ゴム a の乳化分散液 (ジエン系ゴム 100 部及びアロマオイル 37.5 部を含有する) 538.5 部を添加し、攪拌機を用いて混合した。このときの混合液の pH は 12~13 であった。その後、10% の硫酸を添加して、pH 4 に調整し、凝固を完結させた。このとき pH 調整に要した時間は約 5 分であった。得られたものは、ジエン系ゴムと思われる浮遊物が多量に存在し、不均一なものであった。

比較例 127

10% の硫酸の添加時間を 20 分にした以外は、上記比較例 126 と同様にし

て凝固した。この場合、ジエン系ゴムの浮遊物がわずかに見られるものの、凝固物の大半は沈降していた。上記と同様にして水酸化アルミニウム／硫酸アルミニウム＝30／25（phr）を得た（表38参照）。

表38

<i>in-situ</i> (VI), pH7		実施例192
油展ジエン系ゴム		a
水酸化アルミニウム(phr)		30
硫酸アルミニウム(phr)		13
歩留まり(%)		70
評価	T _B (MPa)	24.1
	耐摩耗性	178
<i>in-situ</i> (VI), pH4		比較例127
油展ジエン系ゴム		a
水酸化アルミニウム(phr)		30
硫酸アルミニウム(phr)		25
歩留まり(%)		55
評価	T _B (MPa)	21.3
	耐摩耗性	132

5 7. ゴム組成物の調製

上記実施例186～192並びに比較例121～123、125及び127において製造された複合体と、上記配合剤とを用い、表4の配合処方A及びB、並びに上記2段階の混練工程に従ってゴム組成物を得た。尚、本ゴム組成物において、表4における「無機化合物」は、複合体に含有される水酸化アルミニウムを意味する。

比較例128～130

油展ジエン系ゴムa、e、又は非油展ジエン系ゴムkと、市販の水酸化アルミニウム粉末（昭和電工社製、商品名「ハイジライトH-43M」、平均粒径0.6μm）と、を用いて表4の配合処方に従い、ドライブレンドによりゴム組成物を得た。

8. 性能評価

上記で得られたゴム組成物を上記4と同様の評価を行い、その結果を表36～39に示した。

表39

ドライブレンド		比較例128	比較例129	比較例130
ジエン系ゴム		a	e	k
水酸化アルミニウム(phr)		30	30	20
硫酸アルミニウム(phr)		—	—	—
評価	T _B (MPa)	20.1	21.6	22.1
	耐摩耗性	100	100	100

9. 実施例186～192の効果

9-1. 水酸化アルミニウムの純度について

表36より、油展ジエン系ゴムを用いた *in-situ* (IV) による製造において、pH4に調整されたアルミニウム含有液を用いた比較例121及び比較例122は、水酸化アルミニウム30部に対する硫酸アルミニウムの生成量が20～21部と多く、歩留まりが60%程度であった。また、pH5.5に調整されたアルミニウム含有懸濁液を用いた実施例189及び実施例190は、水酸化アルミニウム30部に対する硫酸アルミニウムの生成量が15部とわずかに改善された。一方、pH7に調整されたアルミニウム含有溶液を用いた実施例186及び実施例187は、水酸化アルミニウムの純度が増大し、その30部に対する硫酸アルミニウムの生成量が10部と少なかった。

また、非油展ジエン系ゴムを用いた場合においても、比較例123では、pH4に調整されたアルミニウム含有液を用い、歩留まりは61%と低かったのに対し、pH7とした実施例188では、77%にまで増大した。

表37より、*in-situ* (V) による製造において、pH4に調整されたアルミニウム含有液を用いた比較例125は、水酸化アルミニウム30部に対する硫酸アルミニウムの生成量が21部と多かった。一方、pH7に調整されたアルミニウム含有溶液を用いた実施例191は、硫酸アルミニウムの生成量が10部と少なく、水酸化アルミニウムの純度が増大した。また、表38より、*in-situ* (VI) による製造において、pH4に調整されたアルミニウム含有溶

液を用いた比較例 1 2 7 は、水酸化アルミニウム 3 0 部に対する硫酸アルミニウムの生成量が 2 5 部と多かった。一方、pH 7 に調整されたアルミニウム含有溶液を用いた実施例 1 9 2 は、硫酸アルミニウムの生成量が 1 3 部と少なく、水酸化アルミニウムの純度が増大した。

5

9-2. 加硫ゴムの性能評価について

表 3 6 ~ 3 9 に示した評価結果をまとめたものを表 4 0 に示した。この表 4 0 より、対応する比較例と比べて、本実施例の場合は、いずれも、不純物である硫酸アルミニウムが少ないために、 T_B 値（引張強度）が高く、耐摩耗性に優れることが分かる。例えば、*in-situ* (IV) による製造において得られた油展ジエン系ゴム a を用い、表 4 の配合処方 A により調製したゴム組成物から得られた加硫ゴムは、pH が高くなるほど T_B が 2 1. 1 → 2 4. 2 → 2 4. 8 MP a と向上し、同時に、耐摩耗性も 1 4 6 → 1 6 9 → 1 8 8 （ドライブレンドのデータを 1 0 0 とした指数）と向上した。他の実施例についても同様の傾向が確認される。

10

15

表40

	ドライ ブレンド	in situ (IV)			in situ (V)		in situ (VI)	
		pH7	pH5.5	pH4	pH7	pH4	pH7	pH4
配合処方;A	T _B (MPa)	20.1	24.2	21.1	24.5	22.4	24.1	21.3
油展ジエン系ゴム;a	耐摩耗性	100	169	146	187	144	178	132
配合処方;A	T _B (MPa)	21.6	24.1	21.3	-	-	-	-
油展ジエン系ゴム;e	耐摩耗性	100	183	156	-	-	-	-
配合処方;B	T _B (MPa)	22.1	-	20.0	-	-	-	-
非油展ジエン系ゴム;k	耐摩耗性	100	-	122	-	-	-	-

(注) 耐摩耗性について、ドライブレンドのデータをINDEX=100として各配合処方におけるデータを算出した。

発明の効果

本発明によれば、無機化合物の分散性の高いジエン系ゴム・無機化合物複合体を高い生産性をもって製造することができる。凝固工程によって得られる複合体

のクラム径の大きさが5 mm以上と大きいため、ジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造時の作業性が一層向上する。また、本製造方法により得られたジエン系ゴム・無機化合物複合体を用いることによって、耐摩耗性等ゴム特性に優れたゴム製品を与えるゴム組成物を提供することができる。

- 5 また、他の本発明によれば、水酸化アルミニウムが高純度で且つ均一に分散するジエン系ゴム・無機化合物複合体を高い生産性をもって製造することができる。アルミニウム含有懸濁液のpHを5.1～8.4（弱酸性～中性～弱アルカリ性）に調整することで、作業性、安全性に優れ、硫酸アルミニウム（ $Al_2(SO_4)_3$ ）等の不純物の生成量を低下させ、水酸化アルミニウムを高純度で生成させることができる。
- 10

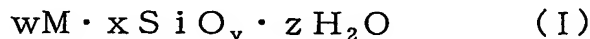
産業上の利用可能性

- 15 本発明により得られるジエン系ゴム・無機化合物複合体は、タイヤトレッド等のタイヤ用ゴムの他、ベルト、ゴムロール、ホース等の各種ゴム製品の原料等として好適である。

請求の範囲

1. ジエン系ゴムと下記一般式 (I) で表される無機化合物とを含む複合体の製造方法であって、

- 5 上記無機化合物及び／又は該無機化合物を形成可能な物質と、アニオン性化合物と、上記ジエン系ゴムの分散液とを混合する工程を備えることを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。



- 10 (式中、Mは、Al、Mg、Ti及びCaから選ばれる少なくとも1種の金属元素、金属酸化物又は金属水酸化物であり、w、x、y及びzはそれぞれ1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数及び0～10の整数である。)

2. 上記無機化合物を形成可能な物質は、金属塩、金属のオキソ酸塩及び有機金属化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

- 15 3. 上記アニオン性化合物が、カルボキシル基を有する化合物である請求項1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

4. 上記カルボキシル基を有する化合物が、ロジン酸塩及び脂肪酸塩から選ばれる少なくとも1種である請求項3に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

- 20 5. 上記ジエン系ゴムの分散液は、乳化重合によって合成されたジエン系ゴムラテックスである請求項1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

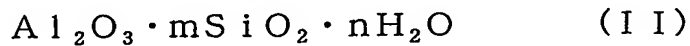
6. 上記により得られる混合液より、金属塩を含む電解液を用いて、ジエン系ゴムと上記無機化合物とを共凝固させ、その後これをろ別し、次いで乾燥する工程を備える請求項1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

- 25 7. 上記ジエン系ゴムは、極性基を有するジエン系ゴムである請求項1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

8. 上記極性基は、ヒドロキシル基、オキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、ア

ミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基及びジアゾ基から選ばれる少なくとも1種である請求項7に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

9. 上記一般式(I)で表される無機化合物が、下記一般式(II)で表される無機化合物である請求項1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。



(式中、mは0～4の整数であり、nは0～4の整数である。)

10. 上記金属塩、金属のオキソ酸塩又は有機金属化合物を構成する金属は、アルミニウムである請求項2に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

11. 上記により得られる混合液に、更に、ジエン系ゴムの分散液を混合する工程を備える請求項1に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

12. 請求項1に記載の方法で得られたことを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体。

13. ジエン系ゴム及び水酸化アルミニウムを含む複合体の製造方法であって、
pHを5.1～8.4に調整したアルミニウム含有懸濁液を調製する工程と、
上記アルミニウム含有懸濁液と、ジエン系ゴムの分散液と、を混合し、ジエン系ゴム及び水酸化アルミニウムを共凝固させる工程と、
を順次備えることを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

14. 上記共凝固させた混合液に、更に酸及び凝固促進剤から選ばれる少なくとも1種を添加して、共凝固を完結させる工程を備える請求項13に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

15. 上記アルミニウム含有懸濁液は、アルミン酸塩を含むアルミニウム塩を用いて調製されたものである請求項13に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

16. 上記ジエン系ゴムの分散液は、乳化重合によって合成されたジエン系ゴムラテックスである請求項13に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

17. 凝固物を、ろ別し、その後、乾燥する工程を備える請求項13に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

18. 上記ジエン系ゴムは、極性基を有するジエン系ゴムである請求項13に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

19. 上記極性基は、ヒドロキシ基、オキシ基、アルコキシシリル基、エポキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、オキシカルボニル基、スルフィド基、ジスルフィド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオカルボニル基、イミノ基、アミノ基、ニトリル基、アンモニウム基、イミド基、アミド基、ヒドラゾ基、アゾ基及びジアゾ基から選ばれる少なくとも1種である請求項18に記載のジエン系ゴム・無機化合物複合体の製造方法。

20. 請求項13に記載の方法で得られたことを特徴とするジエン系ゴム・無機化合物複合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L9/00, C08J3/21, C08K3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J3/21, C08L9/00-9/10, C08L21/00-21/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/20655 A1 (JSR Corp.), 14 March, 2002 (14.03.02), Page 55, line 14 to page 57, line 18 & EP 1323775 A1	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 May, 2004 (07.05.04)Date of mailing of the international search report
18 May, 2004 (18.05.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 9/00、C08J 3/21、C08K 3/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J 3/21、C08L 9/00- 9/10、
C08L 21/00- 21/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 02/20655 A1 (ジェイエスアール株式会社) 2002. 03. 14、第55頁第14行-第57頁第18行 & EP 1323775 A1	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 05. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456